



(51) 国際特許分類 C07B 41/00, 33/00, C07D 301/06, 303/04, 303/14, 303/16, B01J 31/02	A1	(11) 国際公開番号 WO99/50204 (43) 国際公開日 1999年10月7日(07.10.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/01464 (22) 国際出願日 1999年3月23日(23.03.99) (30) 優先権データ 特願平10/100459 1998年3月27日(27.03.98) JP 特願平10/124215 1998年4月16日(16.04.98) JP 特願平11/20325 1999年1月28日(28.01.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)(JP/JP) 〒590-8501 大阪府堺市鉄砲町1番地 Osaka, (JP) (71) 出願人 (欧州特許・韓国を除くすべての指定国について) ; および (72) 発明者 石井康敬(ISHII, Yasutaka)(JP/JP) 〒569-1112 大阪府高槻市別所本町19-21 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 中野達也(NAKANO, Tatsuya)(JP/JP) 〒670-0094 兵庫県姫路市新在家中の町6-20 Hyogo, (JP)		(74) 代理人 弁理士 後藤幸久, 外(GOTO, Yukihisa et al.) 〒530-0044 大阪府大阪市北区東天満2丁目7番16号 マスダビル202 Osaka, (JP) (81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: PROCESS FOR COOXIDIZING ORGANIC COMPOUNDS, PROCESS FOR PRODUCING EPOXY COMPOUNDS AND PROCESS FOR PRODUCING ESTERS OR LACTONES		
(54)発明の名称 有機化合物の共酸化法、エポキシ化合物の製造法、及びエステル又はラクTONの製造法		
(57) Abstract A process for cooxidizing organic compounds which comprises, in the presence of an imide compound such as N-hydroxyphthalimide, oxidizing with molecular oxygen a compound (A) which is selected from among (A1) compounds having nonaromatic ethylenic linkage and (A2) ketones or alcohols corresponding to the ketones and a compound (B) which can be oxidized by the above imide compound with oxygen and is different from the above compound (A). As the compound (B), use can be made of (a) primary or secondary alcohols (benzhydrol, cyclohexanol, etc.), and (b) compounds having a carbon-hydrogen bond adjacent to an unsaturated bond (tetralin, ethylbenzene, etc.). Use of this process makes it possible to obtain the corresponding epoxy compounds from (A1) compounds having nonaromatic ethylenic linkage, and the corresponding esters or lactones from (A2) ketones or alcohols corresponding to the ketones, each at a high yield.		

本発明の有機化合物の共酸化法では、N-ヒドロキシフタルイミドなどのイミド化合物の存在下、(A1) 非芳香族性のエチレン結合を有する化合物、及び (A2) ケトン又は該ケトンに対応するアルコール体から選択された化合物 (A) を、前記イミド化合物と酸素とにより酸化可能であって且つ前記化合物 (A) とは異なる化合物 (B) の共存下で、分子状酸素により酸化する。前記化合物 (B) として、(a) 第1級又は第2級アルコール (ベンズヒドロール、シクロヘキサノールなど)、(b) 不飽和結合に隣接する部位に炭素-水素結合を有する化合物 (例えば、テトラリン、エチルベンゼンなど) などを使用できる。この方法により、(A1) 非芳香族性のエチレン結合を有する化合物からは対応するエポキシ化合物が、(A2) ケトン又は該ケトンに対応するアルコール体からは対応するエステル又はラクトンが良好な収率で得られる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリランカ	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラレオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TZ	タンザニア
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CJ	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国				
DK	デンマーク						

明 細 書

有機化合物の共酸化法、エポキシ化合物の製造法、及びエステル又はラクトンの製造法

5

技術分野

本発明は、有機化合物の共酸化法、エポキシ化合物の製造法、及びエステル又はラクトンの製造法に関する。より詳細には、アルケン、シクロアルケンなどの非芳香族性のエチレン結合を有する化合物、又はケトン若しくはアルコールを、他の有機化合物の共存下で分子状酸素により共酸化して対応する酸化物、すなわち、エポキシ化合物又はエステル若しくはラクトンを得る方法に関する。

10

背景技術

鎖状又は環状のエポキシ化合物、エステル及びラクトンは、医薬、香料、染料、有機合成中間体及び高分子樹脂原料として重要な化合物である。

15

エポキシ化合物と、エステル又はラクトンとは、反応原料は異なるものの、何れも、過安息香酸、過酢酸、三フッ化過酢酸などの過酸を用いた酸化反応により製造される点で共通する。例えば、エポキシ化合物は、アルケンやシクロアルケンなどの非芳香族性のエチレン結合を有する化合物と前記過酸との反応により製造されている。また、エステル又はラクトンは、鎖状又は環状ケトンと前記過酸と反応させる、いわゆる Baeyer-Villiger 転位（酸化）により製造される。しかし、過酸は不安定であり、取扱いに格別の注意が必要である。また、過酸を用いる反応では当量のカルボン酸が副生する。

20

25

エポキシ化合物の製造法として、不飽和化合物に次亜ハロゲン酸を作用させて得られるハロヒドリンをアルカリで処理する方法も知られている。しかし、この方法は複雑な構造を有するオレフィン類に適用することが困難である。さらに、不飽和化合物に、酸素の存在下、微生物を作用させて対応するエポキシ化合物を製造する方法も知られている。しかし、微生物を用いる方法は、一般に基質濃度を高くできないため、生産性の点で不利である。

特開平 9 - 3 2 7 6 2 6 号公報には、イミド化合物の存在下、鎖状不飽和炭化水素類又はアルケン類、シクロヘキサノン又はシクロヘキサノールをそれぞれ分子状酸素により酸化する方法が開示されている。しかし、この文献では、鎖状不飽和炭化水素類又はアルケン類からは、二重結合の隣接位が酸化されたケトン又はアルコールが主に生成しており、対応するエポキシ化合物は得られていない。また、シクロヘキサノン又はシクロヘキサノールからは、対応するジカルボン酸が主に生成しており、対応するエステル又はラクトンは得られていない。

発明の開示

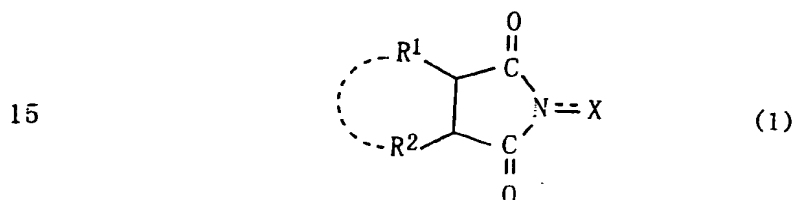
従って、本発明の目的は、アルケン、シクロアルケンなどの非芳香族性のエチレン結合を有する化合物や鎖状又は環状ケトンを、温和な条件下、簡易な操作で効率よく酸化できる方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、温和な条件下、非芳香族性のエチレン結合を有する化合物から、対応するエポキシ化合物を簡易な操作で収率よく製造する方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、温和な条件下、ケトン又はその前駆体である第 2 級アルコールの酸化により、対応するエステル又はラクトンを簡易に効率よく製造できる方法を提供することにある。

本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討した結果、特定構造のイミド化合物を触媒として用い、特定化合物の共存下で非芳香族性のエチレン結合を有する化合物又はケトン（若しくはそのアルコール体）を分子状酸素により酸化するか、又は特定構造のイミド化合物触媒の存在下で第2級アルコールを分子状酸素により酸化した後、酸で処理すると、非芳香族性のエチレン結合を有する化合物を原料とした場合にはエポキシ化反応が優先的に進行して、対応するエポキシ化合物が良好な収率で生成し、ケトンや第2級アルコールを原料とした場合には、いわゆる Baeyer-Villiger 型の反応が進行して、対応するエステル又はラクトンが効率よく生成することを見だし、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、下記式（1）



（式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、 R^1 及び R^2 は互いに結合して二重結合、又は芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成してもよい。 X は酸素原子又はヒドロキシル基を示す。前記 R^1 、 R^2 、又は R^1 及び R^2 が互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には、上記式（1）中に示されるN-置換環状イミド基がさらに1又は2個形成されていてもよい）

で表されるイミド化合物の存在下、（A1）非芳香族性のエチレン結合を

有する化合物、及び (A2) 下記式 (2)



- 5 (式中、 R^a 、 R^b は、同一又は異なって、隣接するカルボニル炭素原子との結合部位に炭素原子を有する有機基を示し、 R^a 及び R^b は互いに結合して、隣接するカルボニル炭素原子と共に環を形成してもよい)
で表されるケトン、又は該ケトンに対応するアルコール体から選択された化合物 (A) を、前記イミド化合物と酸素とにより酸化可能であって
10 且つ前記化合物 (A) とは異なる化合物 (B) の共存下で、分子状酸素により酸化する有機化合物の共酸化法を提供する。

- 前記式 (1) で表されるイミド化合物において、 R^1 及び R^2 が互いに結合して芳香族性又は非芳香族性の 5～12 員環を形成していてもよく、また、 R^1 及び R^2 が互いに結合して、置換基を有していてもよいシク
15 コアルカン環、置換基を有していてもよいシクロアルケン環、置換基を有していてもよい橋かけ炭素環、又は置換基を有していてもよい芳香族環を形成していてもよい。

- 非芳香族性のエチレン結合を有する化合物 (A1) には、炭素数 2～30 のエチレン結合を有する鎖状炭化水素 (A11)、3～30 員のシクロ
20 アルケン環を有する化合物 (A12)、不飽和橋かけ環炭化水素 (A13)、環の構成要素として非芳香族性エチレン結合を有する複素環化合物 (A14) などが含まれる。

式 (2) で表されるケトンには、シクロヘキサノン類などの 3～20 員のシクロアルカノン類などが含まれる。

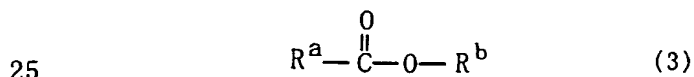
- 25 化合物 (B) として、(a) 第 1 級又は第 2 級アルコール、(b) 不飽和結合に隣接する部位に炭素－水素結合を有する化合物、(c) メチ

ン炭素原子を有する化合物、(d) シクロアルカン類、(e) ヘテロ原子の隣接位に炭素－水素結合を有する非芳香族性複素環化合物、(f) 共役化合物、(g) 芳香族炭化水素、(h) チオール類、(i) エーテル類、(j) スルフィド類、(k) アルデヒド若しくはチオアルデヒド類、及び(l) アミン類から選択された少なくとも1種の化合物を使用
5 できる。

前記有機化合物の共酸化法において、さらに、(C) (C1) 電子吸引基が結合したカルボニル基を有する化合物、(C2) 金属化合物、及び(C3) 少なくとも1つの有機基が結合した周期表15族又は16族元素を含む多原子陽イオン又は多原子陰イオンとカウンターイオンとで構成された有機塩からなる群から選択された少なくとも1種の化合物の存在下
10 で酸化を行ってもよい。

本発明は、また、非芳香族性のエチレン結合を有する化合物(A1)を、前記式(1)で表されるイミド化合物の存在下、分子状酸素により酸化して対応するエポキシドを製造する方法であって、前記非芳香族性のエチレン結合を有する化合物(A1)を、前記イミド化合物と酸素とにより酸化可能であって且つ前記化合物(A1)とは異なる化合物(B1)の共存下に酸化するエポキシ化合物の製造法を提供する。
15

本発明は、さらに、前記式(2)で表されるケトン、又は該ケトンに対応するアルコール体(A2)を、前記式(1)で表されるイミド化合物の存在下、前記イミド化合物と酸素とにより酸化可能であって且つ前記化合物(A2)とは異なる化合物(B2)と共に、分子状酸素により酸化して、下記式(3)
20

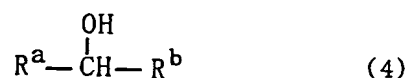


(式中、 R^a 、 R^b は、同一又は異なって、隣接するカルボニル炭素原子又は酸素原子との結合部位に炭素原子を有する有機基を示し、 R^a 及び R^b は互いに結合して、隣接するカルボニル炭素原子及び酸素原子と共に環を形成してもよい)

- 5 で表される化合物を得るエステル又はラクトンの製造法（以下、「エステル又はラクトンの製造法1」と称することがある）を提供する。

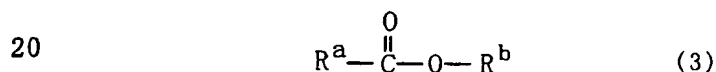
この製造法において、基質として式（2）で表されるケトンを用いると共に、前記化合物（B2）として前記ケトンに対応する第2級アルコールを用いてもよい。

- 10 本発明は、さらにまた、下記式（4）



- 15 (式中、 R^a 、 R^b は、同一又は異なって、隣接する炭素原子との結合部位に炭素原子を有する有機基を示し、 R^a 及び R^b は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい)

で表される第2級アルコールを、前記式（1）で表されるイミド化合物の存在下、分子状酸素により酸化した後、酸で処理して、下記式（3）



- 25 (式中、 R^a 、 R^b は、同一又は異なって、隣接するカルボニル炭素原子又は酸素原子との結合部位に炭素原子を有する有機基を示し、 R^a 及び R^b は互いに結合して、隣接するカルボニル炭素原子及び酸素原子と共に環を形成してもよい)

で表される化合物を得るエステル又はラクトンの製造法（以下、「エス

テル又はラク トンの製造法 2」 と称することがある）を提供する。

この製造法において、酸化はケトンの存在下で行ってもよい。該ケトンとして、前記式（4）で表される第 2 級アルコールに対応するケトンを用いることができる。前記酸としてルイス酸を用いてもよい。また、
5 この製造法において、3 ～ 20 員のシクロアルカノール類（例えば、シクロヘキサノール類）を、式（1）で表されるイミド化合物の存在下、分子状酸素により酸化した後、酸で処理して、対応するラク トン類（例えば、 ϵ -カプロラク トン類）を得てもよい。

なお、本明細書では、前記各方法において反応成分として用いる「非
10 芳香族性のエチレン結合を有する化合物」、「ケトン、又はその対応するアルコール体」、「第 2 級アルコール」を単に「基質」という場合がある。また、上記「イミド化合物と酸素とにより酸化可能であって且つ化合物（A）とは異なる化合物（B）」を「共酸化剤」と称することがある。

15

発明を実施するための最良の形態

〔基質〕

基質としての非芳香族性のエチレン結合を有する化合物（A1）には、
（A11）エチレン結合を有する鎖状炭化水素、（A12）シクロアルケン環
20 を有する化合物、（A13）不飽和橋かけ環炭化水素、（A14）環の構成要素として非芳香族性エチレン結合を有する複素環化合物等が含まれる。
なお、分子中に複数の非芳香族性エチレン結合を有していてもよい。

エチレン結合を有する鎖状炭化水素（A11）としては、例えば、エテン、プロペン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、2-ペンテン
25 、2, 4, 4-トリメチル-2-ペンテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、2, 3-ジメチル-2-ブテン、3-ヘキセン、1-ヘプテン、1

ーオクテン、2ーオクテン、3ーオクテン、1ーノネン、2ーノネン、
1ーデセン、1ーウンデセン、1ードデセン、1ーヘキサデセン、1ー
オクタデセンなどのアルケン類；1，4ーブタジエン、1，5ーヘキサ
5 ジエン、1，6ーヘプタジエン、1，7ーオクタジエン、2，6ーオク
タジエンなどのアルカジエン類；ウンデカトリエン、ドデカトリエンな
どのアルカトリエン類などが挙げられる。上記鎖状炭化水素（A1）の炭
素数は、例えば2～30、好ましくは2～20、さらに好ましくは2～
12程度である。

これらの鎖状炭化水素（A11）は、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキ
10 シル基、メルカプト基、オキシ基、置換オキシ基（例えば、アルコキシ
基、アリールオキシ基、アシルオキシ基など）、置換チオ基、カルボキ
シル基、置換オキシカルボニル基、置換又は無置換カルバモイル基、シ
アノ基、ニトロ基、置換又は無置換アミノ基、スルホ基、アルキニル基
、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環基などの置換基を有し
15 ていてもよい。

このような置換基を有する鎖状炭化水素（A11）の具体例としては、
例えば、3ーヘキセンー1ーオール、2ーヘキセンー1ーオール、1ー
オクテンー3ーオールなどのヒドロキシル基及びエチレン結合を有する
化合物；1ーアセトキシー3，7ージメチルー2，6ーオクタジエンな
20 どのアシルオキシ基及びエチレン結合を有する化合物などが例示される
。なお、エチレン結合を有する鎖状炭化水素（A11）に幾何異性体が存
在する場合には、E体、Z体、それらの混合物の何れであってもよい。

シクロアルケン環を有する化合物（A12）としては、例えば、シクロ
プロペン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘ
25 プテン、シクロオクテン、シクロノネン、シクロデセン、シクロウンデ
セン、シクロドデセンなどのシクロアルケン類；1，4ーシクロヘキサ

ジエン、1, 4-シクロヘプタジエン、シクロデカジエン、シクロドデ
カジエンなどのシクロアルカジエン類；シクロデカトリエンなどのシク
ロアルカトリエン類；シクロドデカテトラエンなどのシクロアルカテト
ラエン類などが挙げられる。シクロアルケン環の員数は、例えば3～3
5 0、好ましくは3～20、さらに好ましくは3～12（特に5～10）
程度である。

シクロアルケン環は、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、メル
カプト基、オキシ基、置換オキシ基（例えば、アルコキシ基、アリール
オキシ基、アシルオキシ基など）、置換チオ基、カルボキシル基、置換
10 オキシカルボニル基、置換又は無置換カルバモイル基、シアノ基、ニト
ロ基、置換又は無置換アミノ基、スルホ基、アルキル基（例えば、メチ
ル、エチル、*t*-ブチル基などのC₁₋₄アルキル基など）、アルケニル
基（例えばC₂₋₄アルケニル基など）、アルキニル基（例えばC₂₋₄アル
キニル基など）、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環基など
15 の置換基を有していてもよい。また、シクロアルケン環には、芳香族性
又は非芳香族性炭素環、芳香族性又は非芳香族性複素環が縮合してい
てもよい。環に置換基を有する化合物（A12）の具体例としては、例えば
、リモネン、1-*p*-メンテン、3-*p*-メンテン、カルベオールなど
のテルペン類等が挙げられる。

20 不飽和橋かけ環炭化水素（A13）としては、例えば、ビシクロ〔2.
2. 1〕ヘプト-2-エン、ビシクロ〔3. 2. 1〕オクター-2-エン
、 α -ピネンや2-ボルネンなどのテルペン類等が挙げられる。

また、環の構成要素として非芳香族性エチレン結合を有する複素環化
合物（A14）としては、3, 6-ジヒドロ-2H-ピラン、1, 2, 5
25 , 6-テトラヒドロピリジンなどが挙げられる。これらの化合物は、環
に、前記シクロアルケン環の場合と同様の置換基を有していてもよく、

また芳香族性又は非芳香族性炭素環、芳香族性又は非芳香族性複素環が縮合していてもよい。

基質としての前記式(2)で表されるケトンにおいて、 R^a 、 R^b で示される「隣接するカルボニル炭素原子との結合部位に炭素原子を有する有機基」には、炭化水素基及び複素環基が含まれる。炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、ペンタデシル、ビニル、アリル、1-ヘキセニル、エチニル、1-ブチニル基などの炭素数1~20（好ましくは炭素数1~15、さらに好ましくは炭素数1~10）程度の脂肪族炭化水素基（アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基）；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロペンテニル、シクロヘキシル、シクロヘキセニル、シクロオクチル、シクロドデシル基などの3~20員（好ましくは3~15員、さらに好ましくは5~8員）程度の脂環式炭化水素基（シクロアルキル基又はシクロアルケニル基）；フェニル、ナフチル基などの炭素数6~18程度の芳香族炭化水素基などが挙げられる。

前記複素環基に対応する複素環として、例えば、ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環（例えば、テトラヒドロフラン、クロマン、イソクロマン、フラン、オキサゾール、イソオキサゾール、4-オキソ-4H-ピラン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、4-オキソ-4H-クロメンなど）、ヘテロ原子としてイオウ原子を含む複素環（例えば、チオフェン、チアゾール、イソチアゾール、チアジアゾール、4-オキソ-4H-チオピラン、ベンゾチオフェンなど）、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環（例えば、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、インドリン、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾ

ール、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、インドール、キノリン、アクリジン、ナフチリジン、キナゾリン、プリンなど）などが挙げられる。

5 R^a及びR^bが互いに結合して、隣接するカルボニル炭素原子と共に形成してもよい環には、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロペンテン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、シクロオクタン、シクロドデカン環などの3～20員（好ましくは3～15員、さらに好ましくは3～12員）程度の脂環式炭化水素環（シクロアルカン環又はシクロアルケン環）；ノルボルナン環、ノルボルネン環、アダマンタン環などの2～4環程度の橋かけ環式炭化水素環又は橋かけ環式複素環；
10 テトラヒドロフラン、クロマン、イソクロマン、ピロリジン、ピペリジンなどの5～8員程度の非芳香族性複素環などが含まれる。

前記有機基、並びにR^a及びR^bが互いに結合して、隣接する炭素原子と共に形成してもよい環は、置換基を有していてもよい。このような置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、メルカプト基、
15 オキシ基、置換オキシ基（例えば、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アシルオキシ基など）、置換チオ基、カルボキシ基、置換オキシカルボニル基、置換又は無置換カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、置換又は無置換アミノ基、スルホ基、アルキル基（例えば、メチル、エチル、
20 t-ブチル基などのC₁₋₄アルキル基など）、アルケニル基（例えばC₂₋₄アルケニル基など）、アルキニル基（例えばC₂₋₄アルキニル基など）、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環基などが挙げられる。また、前記環には芳香族性又は非芳香族性の環（炭化水素環又は複素環）が縮合していてもよい。

25 式（2）で表されるケトンの代表的な例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、

メチル s-ブチルケトン、メチル t-ブチルケトン、メチルデシルケトン、エチルイソプロピルケトン、イソプロピルブチルケトン、メチルビニルケトン、メチルイソプロペニルケトン、メチルシクロヘキシルケトン、メチルフェニルケトン、メチル(2-メチルフェニル)ケトン、メチル(2-ピリジル)ケトン、シクロヘキシルフェニルケトンなどの鎖状ケトン；シクロプロパノン、シクロブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、4-メチルシクロヘキサノン、4-クロロシクロヘキサノン、イソホロン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、シクロデカノン、シクロドデカノン、シクロペンタデカノン、1, 3-シクロヘキサンジオン、1, 4-シクロヘキサンジオン、1, 4-シクロオクタンジオン、2, 2-ビス(4-オキシシクロヘキシル)プロパン、ビス(4-オキシシクロヘキシル)メタン、4-(4-オキシシクロヘキシル)シクロヘキサノン、2-アダマンタノンなどの環状ケトンなどが例示できる。

15 なお、本発明における基質には、反応系に外部より供給する化合物だけでなく、反応条件下で系内で生成する化合物も含まれる。例えば、第2級アルコールを反応に付した場合、反応で生成する対応するケトンは基質に含まれ、このとき共存する未反応の前記第2級アルコールは共酸化剤として作用する。

20 本発明のエステル又はラクトンの製造法1では、鎖状ケトンを基質として用いると対応するエステルが生成し、環状ケトンを基質として用いると、員数が1つ増加した対応するラクトンが生成する。本発明のエステル又はラクトンの製造法1は、特に、アルキル基などの置換基を有していてもよい3~20員のシクロアルカノン(シクロアルカノン類；例えば、シクロヘキサノン類など)や2~4環程度の橋かけ環式炭化水素
25 に対応する環状ケトンを酸化して、対応するラクトン類(例えば、 ϵ -

カプロラクトン類など)を製造する方法として有用である。

式(2)で表されるケトンに対応するアルコール体は、前記式(4)で表される。このようなアルコール体を基質として用いる場合には、反応系内で対応するケトンに酸化された後、さらに目的のエステル又はラク
5 トンに酸化される。

一方、本発明のエステル又はラクトンの製造法2では、基質として前記式(4)で表される第2級アルコールを用いる。この第2級アルコールとしては、上記エステル又はラクトンの製造法1において基質として例示したケトンに対応する第2級アルコールなどが挙げられる。

10 本発明のエステル又はラクトンの製造法2では、鎖状のアルコールを基質として用いると対応するエステルが生成し、環状のアルコールを基質として用いると、員数が1つ増加した対応するラクトンが生成する。本発明のエステル又はラクトンの製造法2は、特に、アルキル基などの置換基を有していてもよい3~20員のシクロアルカノール(シクロ
15 アルカノール類;例えば、シクロヘキサノール類など)や2~4環程度の橋かけ環式炭化水素に対応する環状アルコールを酸化して、直接、対応するラクトン類(例えば、 ϵ -カプロラクトン類など)を製造する方法として有用である。

[イミド化合物]

20 前記式(1)で表されるイミド化合物において、置換基 R^1 及び R^2 のうちハロゲン原子には、ヨウ素、臭素、塩素およびフッ素が含まれる。アルキル基には、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル基などの炭素数1~10程度の直鎖状又は
25 分岐鎖状アルキル基が含まれる。好ましいアルキル基としては、例えば、炭素数1~6程度、特に炭素数1~4程度の低級アルキル基が挙げら

れる。

アリール基には、フェニル、ナフチル基などが含まれ、シクロアルキル基には、シクロペンチル、シクロヘキシル基などが含まれる。アルコキシ基には、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、
5 シ、ブトキシ、イソブトキシ、*t*-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ基などの炭素数 1 ～ 10 程度、好ましくは炭素数 1 ～ 6 程度、特に炭素数 1 ～ 4 程度の低級アルコキシ基が含まれる。

アルコキシカルボニル基には、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブ
10 トキシカルボニル、イソブトキシカルボニル、*t*-ブトキシカルボニル、ペンチルオキシカルボニル、ヘキシルオキシカルボニル基などのアルコキシ部分の炭素数が 1 ～ 10 程度のアルコキシカルボニル基が含まれる。好ましいアルコキシカルボニル基にはアルコキシ部分の炭素数が 1 ～ 6 程度、特に 1 ～ 4 程度の低級アルコキシカルボニル基が含まれる。

15 アシル基としては、例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、イソバレリル、ピバロイル基などの炭素数 1 ～ 6 程度のアシル基が例示できる。

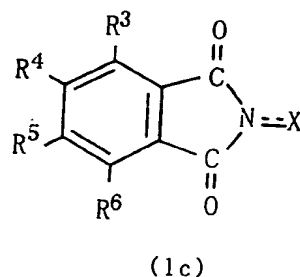
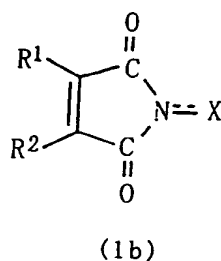
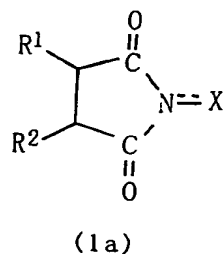
前記置換基 R^1 及び R^2 は、同一又は異なってもよい。また、前記式 (1) において、 R^1 及び R^2 は互いに結合して、二重結合、または芳香族性又は非芳香属性の環を形成してもよい。好ましい芳香族性又は非芳香族性環は 5 ～ 12 員環、特に 6 ～ 10 員環程度であり、複素環又は縮合複素環であってもよいが、炭化水素環である場合が多い。このような環には、例えば、非芳香族性脂環式環（シクロヘキサン環などの置換
20 基を有していてもよいシクロアルカン環、シクロヘキセン環などの置換基を有していてもよいシクロアルケン環など）、非芳香族性橋かけ環（5-ノルボルネン環などの置換基を有していてもよい橋かけ式炭化水素

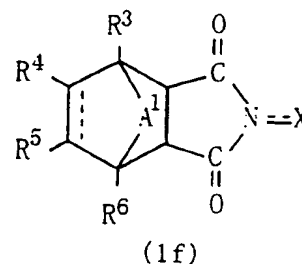
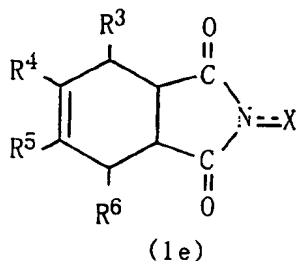
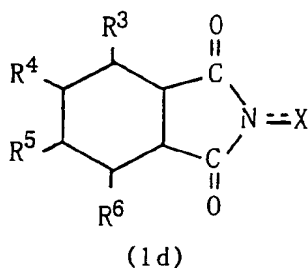
環など)、ベンゼン環、ナフタレン環などの置換基を有していてもよい芳香族環(縮合環を含む)が含まれる。前記環は、芳香族環で構成される場合が多い。前記環は、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。

前記一般式(1)において、Xは酸素原子又はヒドロキシル基を示し、窒素原子NとXとの結合は単結合又は二重結合である。

前記R¹、R²、又はR¹及びR²が互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には、上記式(1)中に示されるN-置換環状イミド基がさらに1又は2個形成されていてもよい。例えば、R¹又はR²が炭素数2以上のアルキル基である場合、このアルキル基を構成する隣接する2つの炭素原子を含んで前記N-置換環状イミド基が形成されていてもよい。また、R¹及びR²が互いに結合して二重結合を形成する場合、該二重結合を含んで前記N-置換環状イミド基が形成されていてもよい。さらに、R¹及びR²が互いに結合して芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成する場合、該環を構成する隣接する2つの炭素原子を含んで前記N-置換環状イミド基が形成されていてもよい。

好ましいイミド化合物には、下記式で表される化合物が含まれる。





(式中、 $R^3 \sim R^6$ は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン原子を示す。 $R^3 \sim R^6$ は、隣接する基同士が互いに結合して芳香族性又は非芳香族性の環を形成していてもよい。式(1f)中、 A^1 はメチレン基又は酸素原子を示す。 R^1 、 R^2 は前記に同じ。式(1c)のベンゼン環には、式(1c)中に示されるN-置換環状イミド基がさらに1又は2個形成されていてもよい)

置換基 $R^3 \sim R^6$ において、アルキル基には、前記例示のアルキル基と同様のアルキル基、特に炭素数1～6程度のアルキル基が含まれ、ハロアルキル基には、トリフルオロメチル基などの炭素数1～4程度のハロアルキル基、アルコキシ基には、前記と同様のアルコキシ基、特に炭素数1～4程度の低級アルコキシ基、アルコキシカルボニル基には、前記と同様のアルコキシカルボニル基、特にアルコキシ部分の炭素数が1～4程度の低級アルコキシカルボニル基が含まれる。また、アシル基としては、前記と同様のアシル基、特に炭素数1～6程度のアシル基が例示され、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素原子が例示できる。置換基 $R^3 \sim R^6$ は、通常、水素原子、炭素数1～4程度の低級アルキル基、カルボキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子である場合が多い。 $R^3 \sim R^6$ が互いに結合して形成する環としては、前記 R^1 及び R^2 が互いに

結合して形成する環と同様であり、特に芳香族性又は非芳香族性の5～12員環が好ましい。

好ましいイミド化合物の代表的な例として、例えば、N-ヒドロキシコハク酸イミド、N-ヒドロキシマレイン酸イミド、N-ヒドロキシヘキサヒドロフタル酸イミド、N, N'-ジヒドロキシシクロヘキサントラカルボン酸イミド、N-ヒドロキシフタル酸イミド、N-ヒドロキシテトラブロモフタル酸イミド、N-ヒドロキシテトラクロロフタル酸イミド、N-ヒドロキシヘット酸イミド、N-ヒドロキシハイミック酸イミド、N-ヒドロキシトリメリット酸イミド、N, N'-ジヒドロキシピロメリット酸イミド、N, N'-ジヒドロキシナフタレンテトラカルボン酸イミドなどが挙げられる。

式(1)で表されるイミド化合物は、慣用のイミド化反応、例えば、対応する酸無水物とヒドロキシルアミン NH_2OH とを反応させ、酸無水物基の開環及び閉環を経てイミド化する方法により調製できる。

前記酸無水物には、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸などの飽和又は不飽和脂肪族ジカルボン酸無水物、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸(1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物)、1, 2, 3, 4-シクロヘキサントラカルボン酸1, 2-無水物などの飽和又は不飽和非芳香族性環状多価カルボン酸無水物(脂環式多価カルボン酸無水物)、無水ヘット酸、無水ハイミック酸などの橋かけ環式多価カルボン酸無水物(脂環式多価カルボン酸無水物)、無水フタル酸、テトラブロモ無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、無水ニトロフタル酸、無水トリメット酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸無水物、無水ピロメリット酸、無水メリット酸、1, 8; 4, 5-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物などの芳香族多価カルボン酸無水物が含まれる。

特に好ましいイミド化合物は、脂環式多価カルボン酸無水物又は芳香族多価カルボン酸無水物、なかでも芳香族多価カルボン酸無水物から誘導されるN-ヒドロキシイミド化合物、例えば、N-ヒドロキシフタル酸イミド等が含まれる。

- 5 式(1)で表されるイミド化合物は一種又は二種以上使用できる。前記イミド化合物は、担体に担持した形態で用いてもよい。担体としては、活性炭、ゼオライト、シリカ、シリカーアルミナ、ベントナイトなどの多孔質担体を用いる場合が多い。

- 前記イミド化合物の使用量は、広い範囲で選択でき、例えば、前記基
10 質1モルに対して0.0001～1モル、好ましくは0.001～0.5モル、さらに好ましくは0.01～0.4モル程度であり、0.05～0.35モル程度である場合が多い。

[助触媒]

- 本発明の方法（特に、前記有機化合物の共酸化法、エポキシ化合物の
15 製造法、エステル又はラク톤の製造法1）では、反応速度や反応の選択性を向上させるため、前記式(1)で表される触媒と助触媒(C)とを併用することもできる。このような助触媒(C)には、例えば、(C1)電子吸引基が結合したカルボニル基を有する化合物、(C2)金属化合物、(C3)少なくとも1つの有機基が結合した周期表15族又は16族
20 元素を含む多原子陽イオン又は多原子陰イオンとカウンターイオンとで構成された有機塩などが含まれる。これらの助触媒(C)は、同種又は異種の化合物を単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。例えば、
(C1)電子吸引基が結合したカルボニル基を有する化合物の1種又は2種以上と、(C2)金属化合物の1種又は2種以上とを組み合わせて使用
25 できる。

前記電子吸引基が結合したカルボニル基を有する化合物(C1)におい

て、カルボニル基に結合する電子吸引基としては、例えば、フルオロメチル、トリフルオロメチル、テトラフルオロエチル、フェニル、フルオロフェニル、ペンタフルオロフェニルなどのフッ素原子で置換された炭化水素基などが挙げられる。前記化合物 (C1) の具体例として、例えば、
5 、ヘキサフルオロアセトン、トリフルオロ酢酸、ペンタフルオロフェニル (メチル) ケトン、ペンタフルオロフェニル (トリフルオロメチル) ケトン、安息香酸などが挙げられる。これらの化合物は、例えば、共酸化剤として (a) 第 1 級又は第 2 級アルコールを用いた場合などに特に有用である。また、これらの化合物を、(A2) ケトン又は該ケトンに対応するアルコール体の酸化に用いると、系内で反応性の高い過酸化物に変換されるためか、B a e y e r - V i l l i g e r 型の反応の反応速度が促進される。
10

前記化合物 (C1) の使用量は、基質 1 モルに対して、0. 0 0 0 1 ~ 1 モル、好ましくは 0. 0 0 1 ~ 0. 7 モル、さらに好ましくは 0. 0 1 ~ 0. 5 モル程度である。
15

金属化合物 (C2) を構成する金属元素としては、特に限定されず、周期表 1 ~ 1 5 族の金属元素の何れであってもよい。なお、本明細書では、ホウ素 B も金属元素に含まれるものとする。例えば、前記金属元素として、周期表 1 族元素 (L i、N a、K など)、2 族元素 (M g、C a、S r、B a など)、3 族元素 (S c、ランタノイド元素、アクチノイド元素など)、4 族元素 (T i、Z r、H f など)、5 族元素 (V など)、6 族元素 (C r、M o、W など)、7 族元素 (M n など)、8 族元素 (F e、R u など)、9 族元素 (C o、R h など)、1 0 族元素 (N i、P d、P t など)、1 1 族元素 (C u など)、1 2 族元素 (Z n など)、1 3 族元素 (B、A l、I n など)、1 4 族元素 (S n、P b など)、1 5 族元素 (S b、B i など) などが挙げられる。好ましい金属
20
25

元素には、遷移金属元素（周期表 3 ～ 12 族元素）が含まれる。なかでも、周期表 5 ～ 11 族元素、特に、6 族、7 族及び 9 族元素が好ましく、とりわけ、Mo、Co、Mn などが好ましい。金属元素の原子価は特に制限されないが、0 ～ 6 価程度である場合が多い。

- 5 金属化合物 (C2) としては、前記金属元素の単体、水酸化物、酸化物（複合酸化物を含む）、ハロゲン化物（フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物）、オキソ酸塩（例えば、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、炭酸塩など）、オキソ酸、イソポリ酸、ヘテロポリ酸などの無機化合物；有機酸塩（例えば、酢酸塩、プロピオン酸塩、青酸塩、ナフテン酸塩、ステアリン酸塩など）、錯体などの有機化合物が挙げられる。前記錯体を構成する配位子としては、OH（ヒドロキシ）、アルコキシ（メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなど）、アシル（アセチル、プロピオニルなど）、アルコキシカルボニル（メトキシカルボニル、エトキシカルボニルなど）、アセチルアセトナト、シクロペンタジエニル
- 10 基、ハロゲン原子（塩素、臭素など）、CO、CN、酸素原子、H₂O（アコ）、ホスフィン（トリフェニルホスフィンなどのトリアリールホスフィンなど）のリン化合物、NH₃（アンミン）、NO、NO₂（ニトロ）、NO₃（ニトラト）、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ピリジン、フェナントロリンなどの窒素含有化合物などが挙げられる
- 15 。

金属化合物 (C2) の具体例としては、例えば、コバルト化合物を例にとると、水酸化コバルト、酸化コバルト、塩化コバルト、臭化コバルト、硝酸コバルト、硫酸コバルト、リン酸コバルトなどの無機化合物；酢酸コバルト、ナフテン酸コバルト、ステアリン酸コバルトなどの有機酸

25 塩；コバルトアセチルアセトナトなどの錯体等の 2 価又は 3 価のコバルト化合物などが挙げられる。また、バナジウム化合物の例としては、水

酸化バナジウム、酸化バナジウム、塩化バナジウム、塩化バナジル、硫酸バナジウム、硫酸バナジル、バナジン酸ナトリウムなどの無機化合物；バナジウムアセチルアセトナト、バナジルアセチルアセトナトなどの錯体等の2～5価のバナジウム化合物などが挙げられる。さらに、モリブデン化合物の例としては、水酸化モリブデン、酸化モリブデン、塩化モリブデン、臭化モリブデン、硫化モリブデン、モリブデン酸又はその塩、リンモリブデン酸又はその塩、ケイモリブデン酸又はその塩などの無機化合物；モリブデンカルボニル、ビス（アセチルアセトナト）ジオキソモリブデン、クロトリカルボニル（ η -シクロペンタジエニル）モリブデン、ジプロモビス（ η -シクロペンタジエニルモリブデンなどの錯体等の0～6価のモリブデン化合物などが挙げられる。他の金属元素の化合物としては、前記コバルト、バナジウム又はモリブデン化合物に対応する化合物などが例示される。

金属化合物（C2）は、単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。特に、例えば、（A1）非芳香族性のエチレン結合を有する化合物を酸化する場合において、共酸化剤として（b）不飽和結合に隣接する部位に炭素-水素結合を有する化合物を用いるときには、モリブデンカルボニルなどのモリブデン化合物と、酢酸コバルトなどのコバルト化合物又は酢酸マンガンなどのマンガン化合物とを併用すると、高い収率でエポキシ化合物を得ることができる。また、（A2）ケトン又は該ケトンに対応するアルコール体を酸化する場合において、金属化合物（C2）として、V、Mo、Co、Mnなどの遷移金属元素（Feを除く）を含む化合物（特に、Co化合物）と、白金族金属元素（Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt）又はFeを含む化合物（特に、Pt（dppb）（ μ -OH）]₂（BH₄）₂などの白金族金属水素錯化合物等）とを組み合わせると、選択率が著しく向上し、高い収率で目的化合物を得ること

ができる。

前記金属化合物 (C2) の使用量は、例えば、基質 1 モルに対して、0.0001～0.7 モル、好ましくは 0.001～0.5 モル、さらに好ましくは 0.002～0.1 モル程度であり、0.005～0.05 モル程度である場合が多い。なお、前記のように、モリブデン化合物と、コバルト化合物又はマンガン化合物とを併用する場合には、モリブデン化合物の使用量は上記と同程度であり、コバルト化合物又はマンガン化合物の使用量は、前記基質 1 モルに対して、例えば 0.0001～0.1 モル、好ましくは 0.0005～0.1 モル程度である。

10 前記有機塩 (C3) において、周期表 15 族元素には、N、P、As、Sb、Bi が含まれる。周期表 16 族元素には、O、S、Se、Te などが含まれる。好ましい元素としては、N、P、As、Sb、S が挙げられ、特に、N、P、S などが好ましい。

前記元素の原子に結合する有機基には、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換オキシ基などが含まれる。炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、アリルなどの炭素数 1～30 程度（好ましくは炭素数 1～20 程度）の直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基（アルキル基、アルケニル基及びアルキニル基）；シクロペンチル、シクロヘキシルなどの炭素数 3～8 程度の脂環式炭化水素基；フェニル、ナフチルなどの炭素数 6～14 程度の芳香族炭化水素基などが挙げられる。炭化水素基が有していてもよい置換基として、例えば、ハロゲン原子、オキシ基、ヒドロキシル基、置換オキシ基（例えば、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基など）、カルボキシル基、置換オキシカルボニル基、置換又は無置換カルバモイル基、シアノ基、ニト

ロ基、置換又は無置換アミノ基、アルキル基（例えば、メチル、エチル基などのC₁₋₄アルキル基など）、シクロアルキル基、アリール基（例えば、フェニル、ナフチル基など）、複素環基などが例示できる。好ましい炭化水素基には、炭素数1～30程度のアルキル基、炭素数6～14程度の芳香族炭化水素基（特に、フェニル基又はナフチル基）などが含まれる。前記置換オキシ基には、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基などが含まれる。

前記多原子陽イオンは、例えば、下記式（5）で表される。この多原子陽イオンは、カウンターアニオンとともに、下記式（6）で表される有機オニウム塩を構成する。



上記式中、R[°]は炭化水素基又は水素原子を示す。4個のR[°]は互いに同一又は異なってもよく、少なくとも1つのR[°]は炭化水素基である。Aは周期表15族又は16族元素の原子を示す。2つのR[°]は互いに結合して隣接するAと共に環を形成してもよく、また、2つのR[°]が一体となってAと二重結合を形成すると共に他のR[°]と結合してAとで環を形成してもよい。mは3又は4を示す。Y⁻は、カウンターアニオンを示し、Yは酸基を示す。なお、上記炭化水素基は、例えば前記の置換基を有していてもよい。

2つのR[°]が互いに結合して隣接するAと共に形成する環としては、ピロリジン環、ピペリジン環などの3～8員（好ましくは、5～6員）程度の含窒素（又は含リン）複素環などが挙げられる。また、2つのR[°]が一体となってAと二重結合を形成すると共に他のR[°]と結合してAとで形成する環としては、ピリジン環などの5～8員の含窒素複素環などが挙げられる。これらの環にはベンゼン環などの環が縮合していてもよ

い。このような縮合環として、キノリン環などが挙げられる。Aが周期表15族元素の原子のとき、mは4である場合が多く、Aが周期表16族元素の原子のとき、mは3である場合が多い。

前記Aは、好ましくは、N、P、As、Sb、又はSであり、さらに
5 好ましくは、N、P、又はSであり、特に、N又はPが好ましい。また、好ましい多原子陽イオンでは、4個のR⁺のすべてが有機基である（Aを含む環が形成されている場合を含む）。

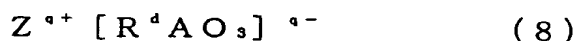
酸基Yとしては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；硝酸基（NO₃）、硫酸基（SO₄）、リン酸基（PO
10 ₄）、過塩素酸基（ClO₄）などの無機酸基；酢酸基（CH₃CO₂）、メタンスルホン酸基、ベンゼンスルホン酸基などの有機酸基などが挙げられる。好ましい酸基には、ハロゲン原子及び無機酸基が含まれ、特に塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子が好ましい。

前記有機オニウム塩のなかでも、有機アンモニウム塩、有機ホスホニ
15 ウム塩、有機スルホニウム塩などが特に好ましい。有機アンモニウム塩の具体例としては、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラヘキシルアンモニウムクロリド、トリオクチルメチルアンモニウムクロリ
ド、トリエチルフェニルアンモニウムクロリド、トリブチル（ヘキサデ
20 シル）アンモニウムクロリド、ジ（オクタデシル）ジメチルアンモニウムクロリドなどの第4級アンモニウムクロリド、及び対応する第4級アンモニウムブロミドなどの、窒素原子に4つの炭化水素基が結合した第4級アンモニウム塩；ジメチルピペリジニウムクロリド、ヘキサデシル
ピリジニウムクロリド、メチルキノリニウムクロリドなどの環状第4級
25 アンモニウム塩などが挙げられる。

また、有機ホスホニウム塩の具体例としては、テトラメチルホスホニ

ウムクロリド、テトラブチルホスホニウムクロリド、トリブチル（ヘキサデシル）ホスホニウムクロリド、トリエチルフェニルホスホニウムクロリドなどの第4級ホスホニウムクロリド、及び対応する第4級ホスホニウムブロミドなどの、リン原子に4つの炭化水素基が結合した第4級
5 ホスホニウム塩などが挙げられる。有機スルホニウム塩の具体例としては、トリエチルスルホニウムイオジド、エチルジフェニルスルホニウムイオジドなどの、イオウ原子に3つの炭化水素基が結合したスルホニウム塩などが挙げられる。

前記多原子陰イオンは、例えば、下記式（7）で表される。この多原子陰イオンは、カウンターカチオンとともに、下記式（8）で表される
10 有機塩を構成する。



上記式中、 R^d は炭化水素基又は水素原子を示す。Aは周期表15族又は16族元素の原子を示す。qは1又は2を示し、 Z^{q+} は、カウンターカチオンを示す。
15

R^d で示される炭化水素基としては、前記と同様の基のほか、樹脂（ポリマー鎖又はその分岐鎖）が挙げられる。好ましいAには、S、Pなどが含まれる。AがSなどのとき、qは1であり、AがPなどのとき、
20 qは2である。Zとしては、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属；マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属などが挙げられる。好ましいZにはアルカリ金属が含まれる。 Z^{q+} は、前記の多原子陽イオンであってもよい。

前記式（8）で表される有機塩としては、メタンスルホン酸塩、エタ
25 ンスルホン酸塩、オクタンスルホン酸塩、ドデカンスルホン酸塩などのアルキルスルホン酸塩；ベンゼンスルホン酸塩、p-トルエンスルホン

酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、デシルベンゼンスルホン酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩などのアルキル基で置換されていてもよいアリールスルホン酸塩；スルホン酸型イオン交換樹脂（イオン交換体）；ホスホン酸型イオン交換樹脂（イオン交換体）などが挙げられる。なかでも、 C_{6-18} アルキルスルホン酸塩、 C_{6-18} アルキルアリアルスルホン酸塩を用いる場合が多い。

有機塩（C3）の使用量は、例えば、前記基質1モルに対して0.0001～0.7モル、好ましくは0.001～0.5モル、さらに好ましくは0.002～0.1モル程度であり、0.005～0.05モル程度である場合が多い。有機塩（C3）の使用量が多すぎると、反応速度が低下する場合がある。

本発明では、さらに他の触媒成分又は添加物を併用してもよい。例えば、反応系内に、モレキュラーシーブ3A、モレキュラーシーブ4A、モレキュラーシーブ5Aなどのモレキュラーシーブなどを添加してもよい。モレキュラーシーブの使用量は、基質1モルに対して、例えば1～1000g、好ましくは10～200g程度である。モレキュラーシーブは、例えば、前記金属化合物（C2）などの助触媒と併用される場合が多い。

〔酸素〕

基質の酸化に利用される分子状酸素は、特に制限されず、純粋な酸素を用いてもよく、窒素、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素などの不活性ガスで希釈した酸素を使用してもよい。操作性及び安全性のみならず経済性などの点から、空気を使用するのが好ましい。

分子状酸素の使用量は、基質の種類に応じて適宜選択できるが、通常、基質1モルに対して、0.5モル以上（例えば、1モル以上）、好ましくは1～100モル、さらに好ましくは2～50モル程度である。基

質に対して過剰モルの分子状酸素を使用する場合が多い。

〔共酸化剤（B）〕

前記イミド化合物と酸素とにより酸化可能な化合物（共酸化剤）（B）としては、前記イミド化合物と酸素によって酸化可能な化合物であつて、且つ基質として用いる化合物とは異なる化合物であればよく、基質として用いる化合物と同種又は異種の化合物の何れであつてもよい。共酸化剤（B）には、前記イミド化合物を触媒とする酸化反応について開示している特開平 8-38909 号公報又は特開平 9-327626 号公報において、基質として記載されている化合物などが含まれる。

例えば、前記共酸化剤（B）として、（a）第 1 級又は第 2 級アルコール、（b）不飽和結合に隣接する部位に炭素-水素結合を有する化合物、（c）メチン炭素原子を有する化合物、（d）シクロアルカン類、（e）ヘテロ原子の隣接位に炭素-水素結合を有する非芳香族性複素環化合物、（f）共役化合物、（g）芳香族炭化水素、（h）チオール類、（i）エーテル類、（j）スルフィド類、（k）アルデヒド若しくはチオアルデヒド類、及び（l）アミン類から選択された少なくとも 1 種の化合物を使用できる。これらの化合物は、種々の置換基、例えば、ハロゲン原子、オキシ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、置換オキシ基（例えば、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基など）、置換チオ基、カルボキシ基、置換オキシカルボニル基、置換又は無置換カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、置換又は無置換アミノ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基（例えば、フェニル、ナフチル基など）、アラ

（a）第 1 級又は第 2 級アルコール

第 1 級又は第 2 級アルコール（a）には、広範囲のアルコールが含ま

れる。アルコールは、1価、2価又は多価アルコールの何れであってもよい。

第1級アルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-オクタノール、1-デカノール、1-ヘキサデカノール、2-ブテン-1-オール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ペンタエリスリトールなどの炭素数1~30（好ましくは1~20、さらに好ましくは1~15）程度の飽和又は不飽和脂肪族第1級アルコール；シクロペンチルメチルアルコール、シクロヘキシルメチルアルコール、2-シクロヘキシルエチルアルコールなどの飽和又は不飽和脂環式第1級アルコール；ベンジルアルコール、2-フェニルエチルアルコール、3-フェニルプロピルアルコール、桂皮アルコールなどの芳香族第1級アルコール；2-ヒドロキシメチルピリジンなどの複素環式アルコールが挙げられる。

好ましい第1級アルコールには、脂肪族第1級アルコール（例えば、炭素数1~20程度の飽和脂肪族第1級アルコールなど）などが含まれる。

第2級アルコールとしては、2-プロパノール、s-ブチルアルコール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-ヘキサノール、2-オクタノール、4-デカノール、2-ヘキサデカノール、2-ペンテン-4-オールなどの炭素数3~30（好ましくは3~20、さらに好ましくは3~15）程度の飽和又は不飽和脂肪族第2級アルコール；シクロブタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロオクタノール、シクロデカノール、シクロペンタデカノール、2-シクロヘキセン-1-オール、3,5,5-トリメチル-2-シクロヘキセン-1-オール、1,3-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサ

ンジオール、1, 4-シクロオクタンジオール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)メタン、4-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)シクロヘキサノールなどの3~20員(好ましくは3~15員、さらに好ましくは5~15員、特に5~8員)程度の飽和又は不飽和脂環式第2級アルコール; 1-フェニルエタノール、1-フェニルプロパノール、1-フェニルメチルエタノール、ジフェニルメタノール(ベンズヒドロール)などの芳香族第2級アルコール; 1-(2-ピリジル)エタノールなどの複素環式第2級アルコールなどが含まれる。

- 10 好ましい第1級又は第2級アルコール(a)には、第2級アルコール(例えば、s-ブチルアルコールなどの脂肪族第2級アルコール、シクロヘキサノールなどの脂環式第2級アルコール、1-フェニルエタノール(α -フェネチルアルコール)、ジフェニルメタノール(ベンズヒドロール)などの芳香族第2級アルコール)が含まれる。前記アルコール
- 15 (a)は単独で又は2種以上を混合して使用できる。

(b) 不飽和結合に隣接する部位に炭素-水素結合を有する化合物

- 不飽和結合に隣接する部位に炭素-水素結合を有する化合物(b)としては、(b1)芳香族性環の隣接位(いわゆるベンジル位)にメチル基又はメチレン基を有する芳香族性化合物、(b2)不飽和結合(例えば、炭素-炭素三重結合、炭素-酸素二重結合など)の隣接位にメチル基又はメチレン基を有する非芳香族性化合物などが挙げられる。
- 20

- 前記芳香族性化合物(b1)において、芳香族性環は、芳香族炭化水素環、芳香族性複素環の何れであってもよい。芳香族炭化水素環には、ベンゼン環、縮合炭素環(例えば、ナフタレン、アズレン、インダセン、アントラセン、フェナントレン、トリフェニレン、ピレンなどの2~10個の4~7員炭素環が縮合した縮合炭素環など)などが含まれる。芳
- 25

香族性複素環としては、例えば、ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環（例えば、フラン、オキサゾール、イソオキサゾールなどの5員環、4-オキソ-4H-ピランなどの6員環、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、4-オキソ-4H-クロメンなどの縮合環など）、ヘテロ原子としてイオウ原子を含む複素環（例えば、チオフェン、チアゾール、イソチアゾール、チアジアゾールなどの5員環、4-オキソ-4H-チオピランなどの6員環、ベンゾチオフェンなどの縮合環など）、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環（例えば、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾールなどの5員環、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジンなどの6員環、インドール、キノリン、アクリジン、ナフチリジン、キナゾリン、プリンなどの縮合環など）などが挙げられる。

なお、芳香族性環の隣接位のメチレン基は、前記芳香族性環に縮合した非芳香族性環を構成するメチレン基であってもよい。また、芳香族性化合物 (b1) において、芳香族性環と隣接する位置にメチル基とメチレン基の両方の基が存在していてもよい。

芳香族性環の隣接位にメチル基を有する芳香族化合物としては、例えば、芳香環に1～6個程度のメチル基が置換した芳香族炭化水素類（例えば、トルエン、キシレン、1-エチル-4-メチルベンゼン、1-エチル-3-メチルベンゼン、1-tert-ブチル-4-メチルベンゼン、1-メトキシ-4-メチルベンゼン、メシチレン、デュレン、メチルナフタレン、メチルアントラセン、4, 4'-ジメチルビフェニルなど）、複素環に1～6個程度のメチル基が置換した複素環化合物（例えば、2-メチルフラン、3-メチルフラン、3-メチルチオフェン、2-メチルピリジン、3-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2, 4-ジメチルピリジン、2, 4, 6-トリメチルピリジン、4-メチルインドール、2-メチルキノリンなど）などが例示できる。

芳香族性環の隣接位にメチレン基を有する芳香族化合物としては、例えば、炭素数 2 以上のアルキル基又は置換アルキル基を有する芳香族炭化水素類（例えば、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、1, 4-ジエチルベンゼン、ジフェニルメタンなど）、炭素数 2 以上のアルキル基又は置換アルキル基を有する芳香族性複素環化合物（例えば、2-エチルフラン、3-プロピルチオフェン、4-エチルピリジン、4-ブチルキノリンなど）、芳香族性環に非芳香族性環が縮合した化合物であって、該非芳香族性環のうち芳香族性環に隣接する部位にメチレン基を有する化合物（ジヒドロナフタレン、インデン、インダン、テトラリン、フルオレン、アセナフテン、フェナレン、インダノン、キサントエン等）などが例示できる。

不飽和結合の隣接位にメチル基又はメチレン基を有する非芳香族性化合物 (b2) には、例えば、(b2-1) 炭素-炭素三重結合の隣接位にメチル基又はメチレン基を有する鎖状不飽和炭化水素類、(b2-2) カルボニル基の隣接位にメチル基又はメチレン基を有する化合物が例示できる。

前記鎖状不飽和炭化水素類 (b2-1) としては、例えば、メチルアセチレン、2-ブチンなどの炭素数 3 ~ 20 程度のアルキン類が例示できる。前記化合物 (b2-2) には、ケトン類（例えば、アセトン、メチルエチルケトン、3-ペンタノン、アセトフェノンなどの鎖状ケトン類；シクロヘキサノンなどの環状ケトン類）、カルボン酸又はその誘導体（例えば、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、及びこれらのエステルなど）などが含まれる。

(c) メチン炭素原子を有する化合物

メチン炭素原子（又は第 3 級炭素原子）を有する化合物 (c) には、(c1) 環の構成単位としてメチン基（すなわち、メチン炭素-水素結合）を含む環状化合物、(c2) メチン炭素原子を有する鎖状化合物が含

まれる。

環状化合物 (c1) には、(c1-1) 少なくとも 1 つのメチン基を有する橋かけ環式化合物、(c1-2) 環に炭化水素基が結合した非芳香族性環状化合物 (脂環式炭化水素など) などが含まれる。なお、前記橋かけ環式化合物には、2 つの環が 2 個の炭素原子を共有している化合物、例えば、縮合多環式芳香族炭化水素類の水素添加生成物なども含まれる。

橋かけ環式化合物 (c1-1) としては、例えば、デカリン、ビシクロ [2. 2. 0] ヘキサン、ビシクロ [2. 2. 2] オクタン、ビシクロ [3. 2. 1] オクタン、ビシクロ [4. 3. 2] ウンデカン、ツジョン、カラン、ピナン、ピネン、ボルナン、ボルニレン、ノルボルナン、ノルボルネン、カンファー、ショウノウ酸、カンフェン、トリシクレン、トリシクロ [4. 3. 1. 1^{2,5}] ウンデカン、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{3,8}] デカン、エキソトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン、エンドトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン、エンドトリシクロ [5. 2. 2. 0^{2,6}] ウンデカン、アダマンタン、1-アダマンタノール、1-クロロアダマンタン、1-メチルアダマンタン、1, 3-ジメチルアダマンタン、1-メトキシアダマンタン、1-カルボキシアダマンタン、1-メトキシカルボニルアダマンタン、1-ニトロアダマンタン、テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカン、ペルヒドロアントラセン、ペルヒドロアセナフテン、ペルヒドロフェナントレン、ペルヒドロフェナレン、ペルヒドロインデン、キヌクリジンなどの 2 ~ 4 環式の橋かけ環式炭化水素又は橋かけ複素環化合物及びそれらの誘導体などが挙げられる。これらの橋かけ環式化合物は、橋頭位 (2 環が 2 個の原子を共有している場合には接合部位に相当) にメチン炭素原子を有する。

環に炭化水素基が結合した非芳香族性環状化合物 (c1-2) としては、

1-メチルシクロペンタン、1-メチルシクロヘキサン、リモネン、メンテン、メントール、カルボメントン、メントンなどの、炭素数1~20（好ましくは1~10）程度の炭化水素基（例えば、アルキル基など）が環に結合した3~15員程度の脂環式炭化水素及びその誘導体などが挙げられる。環に炭化水素基が結合した非芳香族性環状化合物（b1-2）は、環と前記炭化水素基との結合部位にメチン炭素原子を有する。

メチン炭素原子を有する鎖状化合物（c2）としては、第3級炭素原子を有する鎖状炭化水素類、例えば、イソブタン、イソペンタン、イソヘキサン、3-メチルペンタン、2, 3-ジメチルブタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、3, 4-ジメチルヘキサン、3-メチルオクタンなどの炭素数4~20（好ましくは、4~10）程度の脂肪族炭化水素類およびその誘導体などが例示できる。

（d）シクロアルカン類

シクロアルカン類（d）としては、3~30員のシクロアルカン環を有する化合物、例えば、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナン、シクロデカン、シクロドデカン、シクロテトラデカン、シクロヘキサデカン、シクロテトラコサン、シクロトリアコンタン、及びこれらの誘導体などが例示できる。好ましいシクロアルカン環には、5~30員、特に5~20員のシクロアルカン環が含まれる。

（e）ヘテロ原子の隣接位に炭素-水素結合を有する非芳香族性複素環化合物 ヘテロ原子の隣接位に炭素-水素結合を有する非芳香族性複素環化合物（e）における非芳香族性複素環には、窒素原子、酸素原子及びイオウ原子から選択された少なくとも1種のヘテロ原子を有する3~20員（好ましくは5~12員、さらに好ましくは5又は6員）の複素環などが含まれる。前記複素環には、ベンゼン環、シクロヘキサン環

、ピリジン環などの芳香族性又は非芳香族性の環が1又は2以上縮合していてもよい。前記複素環としては、例えば、ジヒドロフラン、テトラヒドロフラン、ピラン、ジヒドロピラン、テトラヒドロピラン、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、インドリン、クロマン、イソクロマンなどが例示される。

(f) 共役化合物

共役化合物 (f) には、共役ジエン類 (f1)、 α , β -不飽和ニトリル (f2)、 α , β -不飽和カルボン酸又はその誘導体 (例えば、エステル、アミド、酸無水物等) (f3) などが挙げられる。

- 10 共役ジエン類 (f1) としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、2-クロロブタジエン、2-エチルブタジエンなどが挙げられる。なお、共役ジエン類 (f1) には、二重結合と三重結合とが共役している化合物、例えば、ビニルアセチレンなども含めるものとする。共役ジエン類 (f1) を共酸化剤として用いると、共役ジエン類 (f1) はアルケンジオールなどに酸化される。例えば、ブタジエンを共酸化剤として用いると、
- 15 2-ブテン-1, 4-ジオール、1-ブテン-3, 4-ジオールなどが生成する。

- α , β -不飽和ニトリル (f2) としては、例えば、(メタ) アクリロニトリルなどが挙げられる。 α , β -不飽和カルボン酸又はその誘導体
- 20 (f3) としては、(メタ) アクリル酸; (メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸イソプロピル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸-2-ヒドロキシエチルなどの(メタ) アクリル酸エステル; (メタ) アクリルアミド、N-メチロール(メタ) アクリルアミドなど(メタ) アクリルアミド誘導体などが挙げ
- 25 げられる。

(g) 芳香族炭化水素

芳香族炭化水素（g）としては、ベンゼン、ナフタレン、アセナフチレン、フェナントレン、アントラセン、ナфтаセン、アセアンスリレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ピセン、ペリレン、ペンタセン、コロネン、ピランスレン、オバレンなどの、少なくともベンゼン環を1つ有する芳香族化合物、好ましくは少なくともベンゼン環が複数個（例えば、2～10個）縮合している縮合多環式芳香族化合物などが挙げられる。

これらの芳香族炭化水素は、1又は2以上の置換基を有していてもよい。置換基を有する芳香族炭化水素の具体例として、例えば、2-クロロナフタレン、2-メトキシナフタレン、1-メチルナフタレン、2-メチルナフタレン、2-メチルアントラセン、2-tert-ブチルアントラセン、2-カルボキシアントラセン、2-エトキシカルボニルアントラセン、2-シアノアントラセン、2-ニトロアントラセン、2-メチルペンタレンなどが挙げられる。また、前記ベンゼン環には、非芳香族性炭素環、芳香族性複素環、又は非芳香族性複素環が縮合していてもよい。

(h) チオール類

チオール類（h）としては、メタンチオール、エタンチオール、1-プロパンチオール、1-ブタンチオール、1-ヘキサンチオール、1-オクタンチオール、1-デカンチオール、1-プロペンチオール、エチレンチオグリコール、プロピレンチオグリコール、1,3-ブタンジチオールなどの脂肪族チオール；シクロペンタンチオール、シクロヘキサンチオール、メチルシクロヘキサンチオール、シクロヘキセン-1-チオールなどの脂環式チオール；フェニルメタンチオール、2-フェニルエタンチオールなどの芳香族チオールなどが挙げられる。

(i) エーテル類

エーテル類 (i) としては、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルブチルエーテル、エチルブチルエーテル、ジアリルエーテル、メチルビニルエーテル、エチルアリルエーテルなどの脂肪族エーテル類
5 ; アニソール、フェネトール、ジベンジルエーテル、フェニルベンジルエーテル等の芳香族エーテルなどが挙げられる。

(j) スルフィド類

スルフィド類 (j) としては、ジエチルスルフィド、ジプロピルスルフィド、ジイソプロピルスルフィド、ジブチルスルフィド、メチルエチル
10 ルスルフィド、メチルブチルスルフィド、エチルブチルスルフィド、ジアリルスルフィドなどの脂肪族スルフィド類；メチルフェニルスルフィド、エチルフェニルスルフィド、ジフェニルスルフィド、ジベンジルスルフィド、フェニルベンジルスルフィドなどの芳香族スルフィド類などが挙げられる。

15 (k) アルデヒド若しくはチオアルデヒド類

アルデヒド類としては、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ヘキサナール、デカナール、スクシナルデヒド、グルタルアルデヒド、アジピンアルデヒドなどの脂肪族アルデヒド；ホルミルシクロヘキサン、シトラール、シトロネラールなどの脂環式アルデヒド；ベンズアル
20 デヒド、ニトロベンズアルデヒド、シンナムアルデヒド、サリチルアルデヒド、アニスアルデヒド、フタルアルデヒド、イソフタルアルデヒド、テレフタルアルデヒドなどの芳香族アルデヒド；フルフラール、ニコチンアルデヒドなどの複素環アルデヒドなどが挙げられる。チオアルデヒド類としては、前記アルデヒド類に対応するチオアルデヒド類が挙げ
25 られる。

(1) アミン類

アミン類（１）としては、第１級または第２級アミン、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、エチレンジアミン、１，４－ブタンジアミン、ヒドロキシルアミン、エタノールアミンなどの脂肪族アミン；シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミンなどの脂環式アミン；ベンジルアミン、トルイジンなどの芳香族アミンなどが例示される。

これらの共酸化剤（Ｂ）の中でも、（ａ）第１級又は第２級アルコール、（ｂ）不飽和結合に隣接する部位に炭素－水素結合を有する化合物、（ｃ）メチン炭素原子を有する化合物、（ｄ）シクロアルカン類などが好ましく、特に、第２級アルコール、及び（ｂ１）芳香族性環の隣接位（いわゆるベンジル位）にメチル基又はメチレン基を有する芳香族化合物（例えば、トルエンやエチルベンゼンなどのように芳香環の隣接位にメチル基又はメチレン基を有する芳香族炭化水素類；フルオレンやテトラリンなどのように、芳香族性環に非芳香族性環が縮合した化合物であって、該非芳香族性環のうち芳香族性環に隣接する部位にメチレン基を有する化合物など）が好ましい。

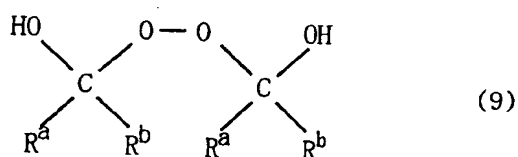
本発明において、基質として前記式（２）で表されるケトンを用いる場合には、共酸化剤（Ｂ）として、該ケトンに対応する第２級アルコール、すなわち、前記式（４）で表される化合物を用いるのが好ましい。この場合には、共酸化剤が系内で基質に変換されるため、効率よく目的化合物を得ることができるだけでなく、精製も容易である。

前記共酸化剤（Ｂ）は単独で又は２種以上混合して使用できる。共酸化剤（Ｂ）の使用量は、基質１モルに対して、例えば、０．１～２００モル、好ましくは０．５～１００モル、さらに好ましくは１～５０モル（特に、２～３０モル）程度である。共酸化剤を反応溶媒として用いる

こともできる。なお、基質、例えば、非芳香族性のエチレン結合を有する化合物（A1）が安価である場合には、基質を共酸化剤（B）に対して過剰量用いると経済的に有利である。

本発明の方法では、共酸化剤（例えば、第1級又は第2級アルコール
5 など）が系内で酸化されて生成する過酸化物が、非芳香族性のエチレン結合を有する化合物をエポキシ化合物に、又、ケトンにエステル又はラクトンに変換する反応に関与するものと考えられる。

前記エステル又はラクトンの製造法2では、酸化反応をケトンの存在
10 下で行ってもよい。ケトンには、広範囲のケトン（脂肪族ケトン、脂環式ケトン、芳香族ケトン）、例えば前記式（2）で表されるケトンなどが含まれる。系内にケトンを存在させると、安定な過酸化物が生成しやすくなるためか、次工程での酸処理により良好な収率で目的化合物を得ることができる。前記エステル又はラクトンの製造法2の好ましい態様では、前記ケトンとして、基質である前記式（4）で表される第2級アル
15 コールに対応するケトンを用いる。このようなケトンを用いる場合には、酸化反応中間体として、下記式（9）



20 （式中、 R^a 、 R^b は前記に同じ）

で表される過酸化物が生成する。この中間体は、対称構造を有するため、酸処理によって単一のエステル又はラクトンが生成し得る。このため
25 、目的化合物を効率よく製造できると共に、精製も容易となる。

前記ケトンは単独で又は2種以上混合して使用できる。ケトンの使用

量は、基質 1 モルに対して、0～10 モル（例えば 0.1～10 モル）、好ましくは 0.5～5 モル、さらに好ましくは 1～3 モル程度である。

〔酸化反応〕

- 5 酸化反応は、通常、有機溶媒中で行われる。有機溶媒としては、例えば、酢酸、プロピオン酸などの有機酸；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類；ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミドなどのアミド類；ヘキサン、オクタンなどの脂肪族炭化水素；クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロベンゼン、トリフル
10 オロメチルベンゼン（トリフルオロトルエン）などのハロゲン化炭化水素；ニトロベンゼン、ニトロメタン、ニトロエタンなどのニトロ化合物；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；これらの混合溶媒など挙げられる。溶媒としては、酢酸などの有機酸類、アセトニトリルやベン
15 ゾニトリルなどのニトリル類、トリフルオロメチルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、酢酸エチルなどのエステル類などを用いる場合が多い。

- 本発明の方法は比較的温和な条件であっても円滑に酸化反応が進行する。反応温度は、基質の種類などに応じて適当に選択でき、例えば、
20 ～300℃、好ましくは 20～200℃、さらに好ましくは 30～150℃程度であり、通常、40～100℃程度で反応する場合が多い。反応は、常圧または加圧下で行うことができ、加圧下で反応させる場合には、通常、1～100 atm（例えば、1.5～80 atm）、好ましくは 2～70 atm 程度である。反応時間は、反応温度及び圧力に応じて、
25 例えば、30分～48時間程度の範囲から適当に選択できる。反応は、分子状酸素の存在下又は分子状酸素の流通下、回分式、半回分式、

連続式などの慣用の方法により行うことができる。

反応終了後、反応生成物は、慣用の方法、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組み合わせた分離手段により、容易に分離精製できる。

- 5 本発明によれば、基質として非芳香族性エチレン結合を有する化合物 (A1) を用いた場合には、該化合物のエチレン結合 (二重結合) 部位が優先的に酸化され、対応するエポキシ化合物が良好な収率で生成する。特に、基質がアリル位にヒドロキシル基を有する不飽和化合物 (アリルアルコール類) 又はその誘導体 (例えば、アリル位にアシルオキシ基を
- 10 有する不飽和化合物など) であっても、エチレン結合部位がエポキシ化された対応するエポキシアルコールが好収率で得られる。また、基質として、式 (2) で表されるケトン又は該ケトンに対応するアルコール体 (A2) を用いた場合には、B a e y e r - V i l l i g e r 型の反応が進行して、対応するエステル又はラクトンが好収率で生成する。
- 15 なお、前記共酸化剤 (B) は、通常、反応条件下で酸化され、対応する酸化生成物が生成する。例えば、第 1 級又は第 2 級アルコールは、通常、反応によりアルデヒド、カルボン酸、又はケトンに変換される。また、芳香族性環の隣接位にメチル基又はメチレン基を有する芳香族化合物 (b1) では、該メチル基又はメチレン基が酸化され、対応するアルコ
- 20 ール、アルデヒド、ケトン又はカルボン酸 (主としてアルコール) が生成する。

- このことを利用すると、共酸化剤 (B) として芳香族性環の隣接位にメチル基又はメチレン基を有する芳香族化合物 (b1) を用いることにより、非芳香族性のエチレン結合を有する化合物 (A1) から対応するエポ
- 25 キシ化合物を極めて効率よく製造することができる。すなわち、前記芳香族化合物 (b1) の共存下で非芳香族性のエチレン結合を有する化合物

(A1) を酸化すると、対応するエポキシ化合物とともに、前記芳香族化合物 (b1) に対応するアルコール (第 1 級又は第 2 級アルコール) が生成する (第 1 段の反応)。上記のように、ここで生成したアルコールも共酸化剤 (B) として機能することから、基質である非芳香族性のエチレン結合を有する化合物 (A1) からさらにもう 1 分子のエポキシ化合物が生成する (第 2 段の反応)。より具体的には、エチルベンゼン (共酸化剤) の共存下でプロペン (プロピレン) を酸化すると、第 1 段の反応でプロピレンオキシドと α -フェネチルアルコールが生成し、第 2 段の反応で、前記 α -フェネチルアルコールが共酸化剤として働き、プロペンからもう 1 分子のプロピレンオキシドが生成する (この際、前記 α -フェネチルアルコールはアセトフェノンに転化する)。すなわち、この方法によれば、1 分子の前記芳香族化合物 (b1) からワンポットで 2 分子のエポキシ化合物を生成させることが可能である。この場合、非芳香族性のエチレン結合を有する化合物 (A1) の使用量は、前記芳香族性環の隣接位にメチル基又はメチレン基を有する芳香族化合物 (b1) 1 モルに対して、例えば 2 モル以上用いるのが好ましい。

[酸処理]

本発明のエステル又はラク톤の製造法 2 では、酸化反応の後、反応生成物を酸で処理する。前記酸にはプロトン酸及びルイス酸が含まれる。プロトン酸としては、例えば、硫酸、塩酸、リン酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などが挙げられる。ルイス酸としては、例えば、塩化セリウム、塩化チタン、塩化ジルコニル、塩化バナジル、塩化鉄、塩化コバルト、塩化ロジウム、塩化ニッケル、塩化銅、酢酸銅、塩化亜鉛、塩化カドミウム、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、塩化インジウム、塩化スズなどの周期表 3 ~ 15 族金属の塩 (ハロゲン化物を含む) などが挙げられる。好ましい酸には、ルイス酸、特に、塩化

インジウム等の周期表 3 ～ 15 族金属（とりわけ周期表 13 族金属）のハロゲン化物などが含まれる。これらの酸は単独で又は 2 種以上混合して使用できる。

酸の使用量は、基質 1 モルに対して、例えば 0.001 ～ 1 モル、好ましくは 0.01 ～ 0.7 モル、さらに好ましくは 0.05 ～ 0.5 モル程度である。処理温度は、例えば -10 ～ 50℃ 程度、好ましくは 0 ～ 30℃ 程度であり、室温付近で反応を行う場合が多い。

酸処理は、通常、有機溶媒中で行われる。有機溶媒としては、前記酸化反応において用いられる溶媒が挙げられる。エステル又はラクトンの製造法 2 においては、前記酸化反応により得られる反応混合液をそのまま酸処理に供してもよく、また、溶媒交換等の適当な処理を施した後に、酸処理に供してもよい。

一般に、前記式（4）で表される第 2 級アルコールを、上記式（1）で表されるイミド化合物の存在下、分子状酸素により酸化すると、酸化反応中間体である過酸化物（例えば、前記式（9）で表される化合物など）が残存する場合が多い。本発明のエステル又はラクトンの製造法 2 では、この過酸化物が速やかに分解して目的物である対応するエステル又はラクトンに変換されるためか、目的化合物を良好な収率で得ることができる。なお、酸を用いることなく、前記酸化反応生成物を単に加熱処理（例えば 30 ～ 100℃ 程度）するだけでも、前記過酸化物が分解し、エステル又はラクトンの収率を向上できる。

反応終了後、反応生成物は、慣用の方法、例えば前記分離手段により、容易に分離精製できる。上記エステル又はラクトンの製造法 2 は、第 2 級アルコールから直接エステル又はラクトンを得る方法として極めて有用である。

本発明の有機化合物の共酸化法によれば、アルケン、シクロアルケン

などの非芳香族性のエチレン結合を有する化合物や鎖状又は環状ケトン
を、温和な条件下、簡易な操作で効率よく酸化できる。

本発明のエポキシ化合物の製造法によれば、温和な条件下、非芳香族
性エチレン結合を有する化合物から、簡単な操作により、対応するエポ
5 キシ化合物を良好な収率で得ることができる。

本発明のエステル又はラクトンの製造法によれば、温和な条件下、ケ
トン（若しくはその対応するアルコール体）又は第2級アルコールから
、簡単な操作により、対応するエステル又はラクトンを効率よく得るこ
とができる。

10 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明は
これらの実施例により何ら限定されるものではない。

実施例 1

2, 4, 4-トリメチル-2-ペンテン 2 ミリモル、1-フェニルエ
タノール（ α -フェネチルアルコール） 20 ミリモル、N-ヒドロキシ
15 フタルイミド 0.4 ミリモル、ヘキサフルオロアセトン・3水和物 0.
1 ミリモル、及びベンゾニトリル 2 ml の混合物を、酸素雰囲気下（1
気圧）、70℃で16時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマト
グラフィー分析により調べたところ、2, 4, 4-トリメチル-2-ペ
ンテンの転化率 55%で、2, 4, 4-トリメチル-2, 3-エポキシ
20 ペンタンが収率 43%で生成していた。

実施例 2

2-オクテン（シス体及びトランス体の混合物） 2 ミリモル、1-フ
ェニルエタノール（ α -フェネチルアルコール） 20 ミリモル、N-ヒ
ドロキシフタルイミド 0.6 ミリモル、ヘキサフルオロアセトン・3水
25 和物 0.6 ミリモル、及びトリフルオロメチルベンゼン 2 ml の混合物
を、酸素雰囲気下（1気圧）、90℃で22時間攪拌した。反応液中の

生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、2-オクテンの転化率91%で、2,3-エポキシオクタンが収率70%で生成していた。

実施例 3

- 5 2-オクテン（シス体及びトランス体の混合物）2ミリモル、1-フェニルエタノール（ α -フェネチルアルコール）10ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド0.2ミリモル、ヘキサフルオロアセトン・3水和物0.4ミリモル、酢酸コバルト（II）0.001ミリモル、及びトリフルオロメチルベンゼン2mlの混合物を、酸素雰囲気下（1気圧）
- 10 、70℃で16時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、2-オクテンの転化率77%で、2,3-エポキシオクタンが収率56%で生成していた。

実施例 4

- 15 2-オクテン（シス体及びトランス体の混合物）4ミリモル、テトラリン20ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド0.4ミリモル、モリブデンヘキサカルボニル0.2ミリモル、酢酸コバルト（II）0.004ミリモル、モレキュラーシーブ4A200mg、及びベンズニトリル2mlの混合物を、酸素雰囲気下（1気圧）、50℃で20時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、2-オクテンの転化率82%で、2,3-エポキシオクタンが収率72%で生成していた。なお、テトラリンの転化率42%で、 α -テトラロール（収率21%）及び α -テトラロン（収率43%）が生成していた。
- 20

実施例 5

- 25 c i s - 2-オクテン4ミリモル、テトラリン20ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド0.4ミリモル、モリブデンヘキサカルボニル0

2ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.004ミリモル、モレキュラー
シープ 4 A 200 mg、及びベンゾニトリル 2 ml の混合物を、酸素雰
囲気下 (1 気圧)、50℃で14時間攪拌した。反応液中の生成物をガ
スクロマトグラフィー分析により調べたところ、2-オクテンの転化率
5 83%で、2,3-エポキシオクタン (cis/trans=98.5
/1.5) が収率72%で生成していた。なお、テトラリンの転化率3
5%で、 α -テトラロール (収率34%) 及び α -テトラロン (収率4
6%) が生成していた。

実施例 6

10 2-オクテン (シス体及びトランス体の混合物) 2ミリモル、テトラ
リン10ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド0.2ミリモル、モリ
ブデンヘキサカルボニル0.04ミリモル、及びベンゾニトリル 2 ml
の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、80℃で20時間攪拌した。反
応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、
15 2-オクテンの転化率67%で、2,3-エポキシオクタンが収率42%
で生成していた。

実施例 7

2-オクテン (シス体及びトランス体の混合物) 2ミリモル、テトラ
リン10ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド0.2ミリモル、モリ
ブデンヘキサカルボニル0.1ミリモル、酢酸マンガン (II) 0.00
20 2ミリモル、及びベンゾニトリル 2 ml の混合物を、酸素雰
囲気下 (1 気圧)、70℃で5時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグ
ラフィー分析により調べたところ、2-オクテンの転化率67%で、2
, 3-エポキシオクタンが収率53%で生成していた。なお、テトラリ
25 ンの転化率20%で、 α -テトラロール (収率8.2%) 及び α -テ
トラロン (収率8.3%) が生成していた。

実施例 8

2-オクテン（シス体及びトランス体の混合物）2ミリモル、テトラリン10ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド0.2ミリモル、モリブデンヘキサカルボニル0.1ミリモル、酢酸コバルト（II）0.002ミリモル、及びアセトニトリル2mlの混合物を、酸素雰囲気下（1気圧）、70℃で5時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、2-オクテンの転化率56%で、2,3-エポキシオクタンが収率49%で生成していた。なお、テトラリンの転化率23%で、 α -テトラロール（収率7.7%）及び α -テトラロン（収率10%）が生成していた。

実施例 9

アセトニトリルに代えて、酢酸エチルを2ml用いた以外は実施例8と同様の操作を行ったところ、2-オクテンの転化率51%で、2,3-エポキシオクタンが収率40%で生成していた。

15 実施例 10

2-オクテン（シス体及びトランス体の混合物）4ミリモル、エチルベンゼン40ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド0.4ミリモル、モリブデンヘキサカルボニル0.2ミリモル、酢酸コバルト（II）0.004ミリモル、モレキュラーシーブ4A200mg、及びベンゾニトリル2mlの混合物を、酸素雰囲気下（1気圧）、60℃で12時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、2-オクテンの転化率81%で、2,3-エポキシオクタンが収率57%で生成していた。

実施例 11

25 2-オクテン（シス体及びトランス体の混合物）4ミリモル、トルエン60ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド0.4ミリモル、モリブ

デンヘキサカルボニル 0.2 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.004
ミリモル、モレキュラーシーブ 4A200 mg、及びベンゾニトリル 2
ml の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、70℃で6時間攪拌した。
反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、
5 2-オクテンの転化率 59%で、2,3-エポキシオクタンが収率 26
%で生成していた。

実施例 12

シクロヘキセン 4 ミリモル、エチルベンゼン 40 ミリモル、N-ヒド
ロキシフタルイミド 0.4 ミリモル、モリブデンヘキサカルボニル 0.
10 2 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.004 ミリモル、モレキュラーシ
ーブ 4A200 mg、及びベンゾニトリル 2 ml の混合物を、酸素雰
囲気下 (1 気圧)、60℃で12時間攪拌した。反応液中の生成物をガス
クロマトグラフィー分析により調べたところ、シクロヘキセンの転化率
84%で、シクロヘキセンオキシドが収率 72%、シクロヘキサノンが
15 収率 4%、シクロヘキサノールが収率 2%で、それぞれ生成していた。

実施例 13

1-オクテン 3 ミリモル、ベンズヒドロール 15 ミリモル、N-ヒド
ロキシフタルイミド 0.3 ミリモル、ヘキサフルオロアセトン・3水和
物 0.6 ミリモル、及びトリフルオロメチルベンゼン 3 ml の混合物を
20 、酸素雰囲気下 (1 気圧)、90℃で24時間攪拌した。反応液中の生
成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、1-オクテン
の転化率 80%で、1,2-エポキシオクタンが収率 72%で生成して
いた。

実施例 14

25 2-オクテン (シス体とトランス体の混合物) 3 ミリモル、ベンズヒ
ドロール 15 ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 0.3 ミリモル、

酢酸コバルト (II) 0.0015 ミリモル、ヘキサフルオロアセトン・
3 水和物 0.3 ミリモル、及びトリフルオロメチルベンゼン 3 ml の混
合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、60℃で18時間攪拌した。反応液
中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、2-オ
5 クテンの転化率 82% で、2,3-エポキシオクタンが収率 77% で生
成していた。

実施例 15

cis-2-オクテン 3 ミリモル、ベンズヒドロール 15 ミリモル、
N-ヒドロキシフタルイミド 0.3 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.
10 0015 ミリモル、ヘキサフルオロアセトン・3 水和物 0.3 ミリモル
、及びトリフルオロメチルベンゼン 3 ml の混合物を、酸素雰囲気下 (1
気圧)、60℃で22時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマ
トグラフィー分析により調べたところ、cis-2-オクテンの転化率
91% で、cis-2,3-エポキシオクタンが収率 84% で生成して
15 いた。

実施例 16

シクロオクテン 3 ミリモル、ベンズヒドロール 15 ミリモル、N-ヒ
ドロキシフタルイミド 0.3 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.001
5 ミリモル、ヘキサフルオロアセトン・3 水和物 0.3 ミリモル、及び
20 トリフルオロメチルベンゼン 3 ml の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧
)、60℃で22時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラ
フィー分析により調べたところ、シクロオクテンの転化率 88% で、シ
クロオクテンオキシドが収率 83% で生成していた。

実施例 17

25 cis-3-ヘキセン-1-オール 3 ミリモル、ベンズヒドロール 15
ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 0.3 ミリモル、酢酸コバル

ト (II) 0.0015 ミリモル、ヘキサフルオロアセトン・3水和物 0.3 ミリモル、及びトリフルオロメチルベンゼン 3 ml の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、60℃で18時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、cis-3-ヘキセン-1-オールの転化率 90% で、cis-3,4-エポキシ-1-ヘキサノールが収率 74% で生成していた。

実施例 18

trans-2-ヘキセン-1-オール 3 ミリモル、ベンズヒドロール 1.5 ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 0.3 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.0015 ミリモル、ヘキサフルオロアセトン・3水和物 0.6 ミリモル、及びトリフルオロメチルベンゼン 3 ml の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、50℃で24時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、trans-2-ヘキセン-1-オールの転化率 82% で、trans-2,3-エポキシ-1-ヘキサノールが収率 73% で生成していた。

実施例 19

1-オクテン-3-オール 3 ミリモル、ベンズヒドロール 1.5 ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 0.3 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.0015 ミリモル、ヘキサフルオロアセトン・3水和物 0.6 ミリモル、及びトリフルオロメチルベンゼン 3 ml の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、60℃で24時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、1-オクテン-3-オールの転化率 43% で、1,2-エポキシ-3-オクタノールが収率 40% で生成していた。

25 実施例 20

1-p-メンテン 3 ミリモル、ベンズヒドロール 1.5 ミリモル、N-

ヒドロキシフタルイミド 0.3 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.0015 ミリモル、ヘキサフルオロアセトン・3水和物 0.3 ミリモル、及びトリフルオロメチルベンゼン 3 ml の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、60℃で12時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、1-p-メンテンの転化率 63% で、1-p-メンテンオキシドが収率 42% で生成していた。

実施例 21

trans-1-アセトキシ-3,7-ジメチル-2,6-オクタジエン 2 ミリモル、ベンズヒドロール 10 ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 0.2 ミリモル、ヘキサフルオロアセトン・3水和物 0.2 ミリモル、及びベンズニトリル 4 ml の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、80℃で20時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、trans-1-アセトキシ-3,7-ジメチル-2,6-オクタジエンの転化率 88% で、trans-1-アセトキシ-6,7-エポキシ-3,7-ジメチル-2-オクテンが収率 71% で生成していた。

実施例 22

cis-1-アセトキシ-3,7-ジメチル-2,6-オクタジエン 2 ミリモル、ベンズヒドロール 10 ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 0.2 ミリモル、ヘキサフルオロアセトン・3水和物 0.2 ミリモル、及びベンズニトリル 4 ml の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、80℃で20時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、cis-1-アセトキシ-3,7-ジメチル-2,6-オクタジエンの転化率 90% で、cis-1-アセトキシ-6,7-エポキシ-3,7-ジメチル-2-オクテンが収率 75% で生成していた。

実施例 2 3

エチルベンゼン 1 モル、N-ヒドロキシフタルイミド 0. 1 モル、酢酸コバルト (II) 1 ミリモル、ベンゾニトリル 1 l の混合液にプロピレンを 3 モル仕込み、酸素雰囲気下 (酸素 : 1 気圧)、80℃で6時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、プロピレンオキシドが 1. 95 モル生成していた。また、アセトフェノン (収率 92% : エチルベンゼン基準)、及び α -フェネチルアルコール (収率 7% : エチルベンゼン基準) も生成していた。エチルベンゼンの転化率は 99% であった。

10 実施例 2 4

α -フェネチルアルコール 1 モル、N-ヒドロキシフタルイミド 0. 1 モル、酢酸コバルト (II) 1 ミリモル、ベンゾニトリル 1 l の混合液にプロピレンを 1. 5 モル仕込み、酸素雰囲気下 (酸素 : 1 気圧)、80℃で6時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、プロピレンオキシドが 0. 92 モル生成していた。また、アセトフェノン (収率 98% : α -フェネチルアルコール基準) も生成していた。 α -フェネチルアルコールの転化率は 99% であった。

実施例 2 5

20 シクロヘキサノン 2 ミリモル、シクロヘキサノール 20 ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 0. 4 ミリモル、ヘキサフルオロアセトン・3水和物 0. 6 ミリモル、及びベンゾニトリル 1 ml の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、80℃で12時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、 ϵ -カプロラクトン
25 1. 532 ミリモル (シクロヘキサノン基準の収率 76. 6%) が生成していた。なお、反応液中には、シクロヘキサノンが 5. 83 ミリモル

、シクロヘキサノールが 11.87 ミリモル（転化率 40%）含まれていた。

実施例 26

シクロヘキサノン 2 ミリモル、シクロヘキサノール 20 ミリモル、N
5 ーヒドロキシフタルイミド 0.4 ミリモル、ヘキサフルオロアセトン・
3 水和物 0.6 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.001 ミリモル、及
びベンゾニトリル 1 ml の混合物を、酸素雰囲気下（1 気圧）、70℃
で 12 時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析
により調べたところ、ε-カプロラクトン 0.612 ミリモル（シクロ
10 ヘキサノン基準の収率 32.2%）が生成していた。なお、反応液中に
は、シクロヘキサノンが 5.15 ミリモル、シクロヘキサノールが 16
.54 ミリモル（転化率 17%）含まれていた。

実施例 27

シクロヘキサノン 2 ミリモル、シクロヘキサノール 20 ミリモル、N
15 ーヒドロキシフタルイミド 0.2 ミリモル、ヘキサフルオロアセトン・
3 水和物 0.6 ミリモル、及びベンゾニトリル 3 ml の混合物を、酸素
雰囲気下（1 気圧）、80℃で 12 時間攪拌した。反応液中の生成物を
ガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、ε-カプロラクトン
が収率 54.0%（シクロヘキサノン基準）で生成していた。なお、反
20 応液中には、シクロヘキサノンが 5.08 ミリモル、シクロヘキサノー
ルが 13.83 ミリモル（転化率 31%）含まれていた。

実施例 28

シクロヘキサノン 3 ミリモル、シクロヘキサノール 3 ミリモル、N-
ヒドロキシフタルイミド 0.3 ミリモル、ヘキサフルオロアセトン・3
25 水和物 1.5 ミリモル、及びベンゾニトリル 5 ml の混合物を、酸素雰
囲気下（1 気圧）、80℃で 20 時間攪拌した。反応液中の生成物をガ

スクロマトグラフィー分析により調べたところ、 ϵ -カプロラクトンが収率 38.4% (シクロヘキサノン基準) で生成していた。なお、反応液中には、シクロヘキサノンが 3.00 ミリモル、シクロヘキサノールが 1.05 ミリモル (転化率 65%) 含まれていた。

5 実施例 29

シクロヘキサノン及びシクロヘキサノールに代えて、それぞれ 4-メチルシクロヘキサノン (2 ミリモル) 及び 4-メチルシクロヘキサノール (20 ミリモル) を用いた以外は、実施例 25 と同様の操作を行ったところ、 γ -メチル- ϵ -カプロラクトンが収率 45.6% (4-メチルシクロヘキサノン基準) で生成していた。

実施例 30

4-メチルシクロヘキサノールに代えて、シクロヘキサノール (20 ミリモル) を用いた以外は、実施例 29 と同様の操作を行ったところ、 γ -メチル- ϵ -カプロラクトンが収率 54.8% (4-メチルシクロヘキサノン基準) で生成していた。なお、反応液中には、シクロヘキサノン (シクロヘキサノール基準の収率 41.7%) 及び ϵ -カプロラクトン (シクロヘキサノール基準の収率 4.4%) が生成していた。

実施例 31

シクロヘキサノンに代えて、シクロペンタデカノン (2 ミリモル) を用いた以外は、実施例 25 と同様の操作を行ったところ、15-ペンタデカノリドが収率 42.6% (シクロペンタデカノン基準) で生成していた。なお、反応液中には、シクロヘキサノン (シクロヘキサノール基準の収率 52.4%) 及び ϵ -カプロラクトン (シクロヘキサノール基準の収率 4.2%) が生成していた。

25 実施例 32

2-メチルシクロヘキサノン 2 ミリモル、ベンズヒドロール 10 ミリ

モル、N-ヒドロキシフタルイミド 0.4 ミリモル、ヘキサフルオロアセトン・3 水和物 0.4 ミリモル、及びトリフルオロメチルベンゼン（トリフルオロトルエン）2 ml の混合物を、酸素雰囲気下（1 気圧）、70℃で18時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィ分析により調べたところ、ε-メチル-ε-カプロラクトンが収率50%（2-メチルシクロヘキサノン基準）で生成していた。2-メチルシクロヘキサノンの転化率は86%であった。

实施例 3 3

2-メチルシクロヘキサノン1ミリモル、ベンズヒドロール5ミリモ
 ル、N-ヒドロキシフタルイミド0.05ミリモル、酢酸コバルト (II)
) 0.005ミリモル、 $[Pt(dppb)(\mu-OH)]_2(BH_4)_2$ 0.02ミリモル、及び酢酸エチル2mlの混合物を、酸素雰囲気下
 (1気圧)、40℃で23時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロ
 マトグラフィー分析により調べたところ、 ϵ -メチル- ϵ -カプロラク
 トンが収率46% (2-メチルシクロヘキサノン基準)、選択率94%
 で生成していた。2-メチルシクロヘキサノンの転化率は49%であつ
 た。

实施例 3 4

2-メチルシクロヘキサノン1ミリモル、ベンズヒドロール5ミリモ
ル、N-ヒドロキシフタルイミド0.1ミリモル、酢酸コバルト(II)
0.002ミリモル、 $[Pt(dppb)(\mu-OH)]_2(BH_4)_2$
0.02ミリモル、及び酢酸エチル2mlの混合物を、酸素雰囲気下
(1気圧)、40℃で23時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマ
トグラフィー分析により調べたところ、 ϵ -メチル- ϵ -カプロラク
トンが収率60%(2-メチルシクロヘキサノン基準)、選択率93%で
生成していた。2-メチルシクロヘキサノンの転化率は64%であつた

。

実施例 3 5

2-メチルシクロヘキサノン 1 ミリモル、ベンズヒドロール 5 ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 0.05 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.002 ミリモル、 $[Pt(dppb)(\mu-OH)]_2(BH_4)_2$ 0.02 ミリモル、及び酢酸エチル 1 ml の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、40℃で 23 時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、 ϵ -メチル- ϵ -カプロラクトンが収率 60% (2-メチルシクロヘキサノン基準)、選択率 93% で生成していた。2-メチルシクロヘキサノンの転化率は 64% であった。

実施例 3 6

シクロヘキサノン 1 ミリモル、ベンズヒドロール 5 ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 0.1 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.001 ミリモル、 $[Pt(dppb)(\mu-OH)]_2(BH_4)_2$ 0.02 ミリモル、及びトリフルオロメチルベンゼン 2 ml の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、50℃で 18 時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、 ϵ -カプロラクトンが収率 21% (シクロヘキサノン基準)、選択率 88% で生成していた。シクロヘキサノンの転化率は 24% であった。

実施例 3 7

シクロヘキサノン 1 ミリモル、ベンズヒドロール 5 ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 0.1 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.001 ミリモル、 $[Pt(dppb)(\mu-OH)]_2(BH_4)_2$ 0.02 ミリモル、及びジクロロエタン (DCE) 2 ml の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、50℃で 23 時間攪拌した。反応液中の生成物をガスク

ロマトグラフィー分析により調べたところ、 ϵ -カプロラクトンが収率 26% (シクロヘキサノン基準)、選択率 57% で生成していた。シクロヘキサノンの転化率は 46% であった。

実施例 38

- 5 シクロヘキサノール 3 ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 0.3 ミリモル、及びアセトニトリル 2 ml の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、75℃で 18 時間攪拌した。次いで、得られた反応混合液に、塩化インジウム (InCl_3) 0.6 ミリモルを添加し、室温で 5 時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べた
10 ところ、 ϵ -カプロラクトンが 0.264 ミリモル (シクロヘキサノール基準の収率 8.8%) 生成していた。なお、反応液中には、シクロヘキサノール 1.60 ミリモル (転化率 47%)、シクロヘキサノン 0.526 ミリモルが含まれていた。

実施例 39

- 15 シクロヘキサノール 3 ミリモル、シクロヘキサノン 3 ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 0.3 ミリモル、及びアセトニトリル 2 ml の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、75℃で 18 時間攪拌した。次いで、得られた反応混合液に、塩化インジウム (InCl_3) 0.6 ミリモルを添加し、室温で 5 時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマ
20 トグラフィー分析により調べたところ、 ϵ -カプロラクトンが 0.711 ミリモル (シクロヘキサノール基準の収率 24%) 生成していた。なお、反応液中には、シクロヘキサノール 0.349 ミリモル (転化率 88%)、シクロヘキサノン 3.73 ミリモルが含まれていた。

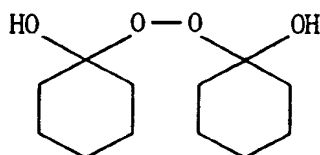
実施例 40

- 25 シクロヘキサノール 3 ミリモル、シクロヘキサノン 6 ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 0.3 ミリモル、及びアセトニトリル 1 ml の

混合物を、酸素雰囲気下（1気圧）、75℃で14時間撹拌した。次いで、得られた反応混合液に、塩化インジウム（ InCl_3 ）0.6ミリモルを添加し、室温で5時間撹拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、 ϵ -カプロラクトンが収率31%（シクロヘキサノール基準）で生成していた。シクロヘキサノールの転化率は95%であった。

実施例 4 1

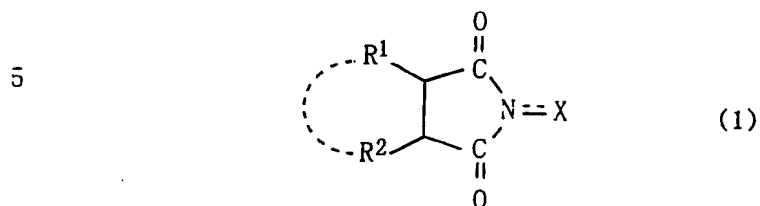
シクロヘキサノール3ミリモル、シクロヘキサノン6ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド0.3ミリモル、及びアセトニトリル1mlの混合物を、酸素雰囲気下（1気圧）、75℃で14時間撹拌した。次いで、得られた反応混合液に、塩化インジウム（ InCl_3 ）1.0ミリモルを添加し、室温で5時間撹拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、 ϵ -カプロラクトンが収率32%、下記式



で表される過酸化物（ ϵ -カプロラクトンの前駆体）が収率14%（ ϵ -カプロラクトン換算で60%）、シクロヘキサノンが収率26%で生成していた。なお、前記収率はシクロヘキサノール基準の値である。また、シクロヘキサノールの転化率は88%であった。

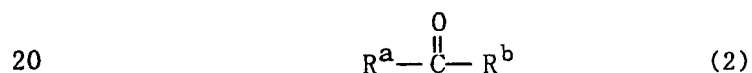
請 求 の 範 囲

1. 下記式 (1)



(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、
 10 アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシ基、アルコ
 キシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、
 R^1 及び R^2 は互いに結合して二重結合、又は芳香族性若しくは非芳香族
 性の環を形成してもよい。 X は酸素原子又はヒドロキシ基を示す。前
 記 R^1 、 R^2 、又は R^1 及び R^2 が互いに結合して形成された二重結合又は
 15 芳香族性若しくは非芳香族性の環には、上記式(1)中に示されるN-
 置換環状イミド基がさらに1又は2個形成されていてもよい)

で表されるイミド化合物の存在下、(A1) 非芳香族性のエチレン結合を
 有する化合物、及び(A2) 下記式(2)



(式中、 R^a 、 R^b は、同一又は異なって、隣接するカルボニル炭素原子
 との結合部位に炭素原子を有する有機基を示し、 R^a 及び R^b は互いに結
 合して、隣接するカルボニル炭素原子と共に環を形成してもよい)
 25 で表されるケトン、又は該ケトンに対応するアルコール体から選択され
 た化合物(A)を、前記イミド化合物と酸素とにより酸化可能であって

且つ前記化合物（A）とは異なる化合物（B）の共存下で、分子状酸素により酸化する有機化合物の共酸化法。

2. 式（1）で表されるイミド化合物において、 R^1 及び R^2 が互いに結合して芳香族性又は非芳香族性の5～12員環を形成する請求の範囲第1項記載の有機化合物の共酸化法。

3. 式（1）で表されるイミド化合物において、 R^1 及び R^2 が互いに結合して、置換基を有していてもよいシクロアルカン環、置換基を有していてもよいシクロアルケン環、置換基を有していてもよい橋かけ炭素環、又は置換基を有していてもよい芳香族環を形成する請求の範囲第1項記載の有機化合物の共酸化法。

4. 非芳香族性のエチレン結合を有する化合物（A1）が、炭素数2～30のエチレン結合を有する鎖状炭化水素（A11）、3～30員のシクロアルケン環を有する化合物（A12）、不飽和橋かけ環炭化水素（A13）、及び環の構成要素として非芳香族性エチレン結合を有する複素環化合物（A14）から選択された化合物である請求の範囲第1項記載の有機化合物の共酸化法。

5. 式（2）で表されるケトンが3～20員のシクロアルカノン類である請求の範囲第1項記載の有機化合物の共酸化法。

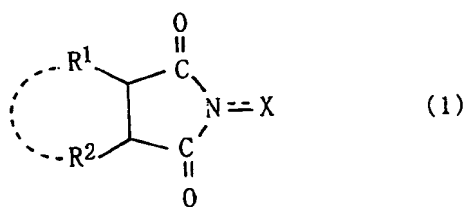
6. 式（2）で表されるケトンがシクロヘキサノン類である請求の範囲第1項記載の有機化合物の共酸化法。

7. 化合物（B）として、（a）第1級又は第2級アルコール、（b）不飽和結合に隣接する部位に炭素－水素結合を有する化合物、（c）メチン炭素原子を有する化合物、（d）シクロアルカン類、（e）ヘテロ原子の隣接位に炭素－水素結合を有する非芳香族性複素環化合物、（f）共役化合物、（g）芳香族炭化水素、（h）チオール類、（i）エーテル類、（j）スルフィド類、（k）アルデヒド若しくはチオアルデ

ヒド類、及び（１）アミン類から選択された少なくとも１種の化合物を用いる請求の範囲第１項記載の有機化合物の共酸化法。

８．さらに、（Ｃ）（Ｃ１）電子吸引基が結合したカルボニル基を有する化合物、（Ｃ２）金属化合物、及び（Ｃ３）少なくとも１つの有機基が結合した周期表１５族又は１６族元素を含む多原子陽イオン又は多原子陰イオンとカウンターイオンとで構成された有機塩からなる群から選択された少なくとも１種の化合物の存在下で酸化を行う請求の範囲第１項記載の有機化合物の共酸化法。

９．非芳香族性のエチレン結合を有する化合物（Ａ１）を、下記式（１）

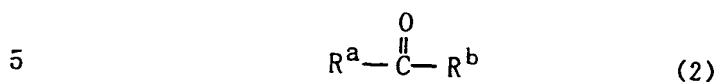


（式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、 R^1 及び R^2 は互いに結合して二重結合、又は芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成してもよい。Xは酸素原子又はヒドロキシル基を示す。前記 R^1 、 R^2 、又は R^1 及び R^2 が互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には、上記式（１）中に示されるN-置換環状イミド基がさらに１又は２個形成されていてもよい）

で表されるイミド化合物の存在下、分子状酸素により酸化して対応するエポキシドを製造する方法であって、前記非芳香族性のエチレン結合を有する化合物（Ａ１）を、前記イミド化合物と酸素とにより酸化可能であ

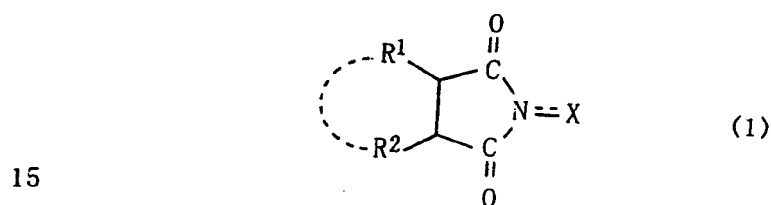
って且つ前記化合物 (A1) とは異なる化合物 (B1) の共存下に酸化するエポキシ化合物の製造法。

10. 下記式 (2)



(式中、 R^a 、 R^b は、同一又は異なって、隣接するカルボニル炭素原子との結合部位に炭素原子を有する有機基を示し、 R^a 及び R^b は互いに結合して、隣接するカルボニル炭素原子と共に環を形成してもよい)

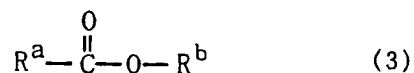
10 で表されるケトン、又は該ケトンに対応するアルコール体 (A2) を、下記式 (1)



(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、 R^1 及び R^2 は互いに結合して二重結合、又は芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成してもよい。 X は酸素原子又はヒドロキシル基を示す。前記 R^1 、 R^2 、又は R^1 及び R^2 が互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には、上記式 (1) 中に示されるN-置換環状イミド基がさらに1又は2個形成されていてもよい)

25 で表されるイミド化合物の存在下、前記イミド化合物と酸素とにより酸化可能であって且つ前記化合物 (A2) とは異なる化合物 (B2) と共に、

分子状酸素により酸化して、下記式 (3)

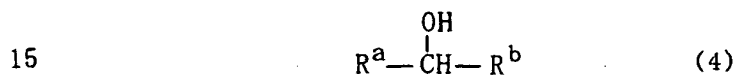


- 5 (式中、 R^a 、 R^b は、同一又は異なって、隣接するカルボニル炭素原子又は酸素原子との結合部位に炭素原子を有する有機基を示し、 R^a 及び R^b は互いに結合して、隣接するカルボニル炭素原子及び酸素原子と共に環を形成してもよい)

で表される化合物を得るエステル又はラクトンの製造法。

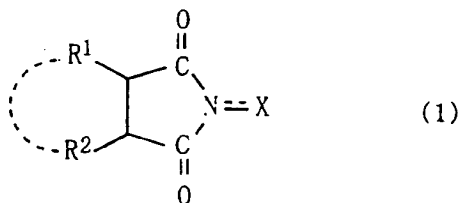
- 10 1 1. 基質として式 (2) で表されるケトンを用いると共に、化合物 (B2) として前記ケトンに対応する第 2 級アルコールを用いる請求の範囲第 1 0 項記載のエステル又はラクトンの製造法。

1 2. 下記式 (4)



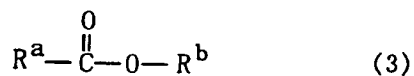
(式中、 R^a 、 R^b は、同一又は異なって、隣接する炭素原子との結合部位に炭素原子を有する有機基を示し、 R^a 及び R^b は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい)

- 20 で表される第 2 級アルコールを、下記式 (1)



(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、

アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、 R^1 及び R^2 は互いに結合して二重結合、又は芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成してもよい。Xは酸素原子又はヒドロキシル基を示す。前記 R^1 、 R^2 、又は R^1 及び R^2 が互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には、上記式(1)中に示されるN-置換環状イミド基がさらに1又は2個形成されていてもよい)で表されるイミド化合物の存在下、分子状酸素により酸化した後、酸で処理して、下記式(3)



(式中、 R^a 、 R^b は、同一又は異なって、隣接するカルボニル炭素原子又は酸素原子との結合部位に炭素原子を有する有機基を示し、 R^a 及び R^b は互いに結合して、隣接するカルボニル炭素原子及び酸素原子と共に環を形成してもよい)

で表される化合物を得るエステル又はラクトンの製造法。

13. ケトンの存在下で酸化する請求の範囲第12項記載のエステル又はラクトンの製造法。

20 14. ケトンとして、式(4)で表される第2級アルコールに対応するケトンを用いる請求項12記載のエステル又はラクトンの製造法。

15. 酸としてルイス酸を用いる請求の範囲第12項記載のエステル又はラクトンの製造法。

25 16. 3～20員のシクロアルカノール類を、式(1)で表されるイミド化合物の存在下、分子状酸素により酸化した後、酸で処理して、対応するラクトン類を得る請求の範囲第12項記載のエステル又はラクト

ンの製造法。

17. シクロヘキサノール類を、式(1)で表されるイミド化合物の存在下、分子状酸素により酸化した後、酸で処理して、対応するε-カプロラクトン類を得る請求の範囲第12項記載のエステル又はラクトンの製造法。

5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/01464

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁶ C07B41/00, 33/00, C07D301/06, 303/04, 303/14, C07D303/16, B01J31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁶ C07B41/00, 33/00, C07D301/06, 303/04, 303/14, C07D303/16, B01J31/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 9-327626, A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 22 December, 1997 (22. 12. 97) & WO, 97/28897, A1 & EP, 824962, A1 & JP, 9-278675, A	1-17
PA	JP, 10-286467, A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 27 October, 1998 (27. 10. 98) & EP, 858835, A1	1-17
PA	JP, 10-309469, A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 24 November, 1998 (24. 11. 98) & EP, 878234, A2	1-17
PA	JP, 10-310543, A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 24 November, 1998 (24. 11. 98) & EP, 864555, A1 & CN, 1193006, A	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
9 June, 1999 (09. 06. 99)Date of mailing of the international search report
22 June, 1999 (22. 06. 99)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/01464

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl ^o C 07 B 41/00, 33/00, C 07 D 301/06, 303/04, 303/14, C 07 D 303/16, B 01 J 31/02		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl ^o C 07 B 41/00, 33/00, C 07 D 301/06, 303/04, 303/14, C 07 D 303/16, B 01 J 31/02		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) WPI (DIALOG)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 9-327626, A (ダイセル化学工業株式会社), 22. 12月. 1997 (22. 12. 97) & WO, 97/28897, A1 & EP, 824962, A1 & JP, 9-278675, A	1-17
P A	JP, 10-286467, A (ダイセル化学工業株式会社), 27. 10月. 1998 (27. 10. 98) & EP, 858835, A1	1-17
P A	JP, 10-309469, A (ダイセル化学工業株式会社), 24. 11月. 1998 (24. 11. 98) & EP, 878234, A2	1-17
P A	JP, 10-310543, A (ダイセル化学工業株式会社), 24. 11月. 1998 (24. 11. 98) & EP, 864555, A1 & CN, 1193006, A	1-17
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 09. 06. 99	国際調査報告の発送日 22.06.99	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 西川 和子 印	4 H 7 4 1 9
電話番号 03-3581-1101 内線 3443		